THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE EN SPECTRONOMIE

PAR

François DEVREUX

SUJET

Théorie des temps de relaxation nucléaire T_{1D} et $T_{1\rho}$ dans les solides paramagnétiques. Application à l'étude du mouvement des ~~exitons~~ excitons dans un sel de TCNQ

Soutenue le 14 Déceembre 1973, devant la Commission d'Examen

JURY

MM. M. SOUTIF — *Président*

M. AYANT
M. CYROT
M. NECHTSCHEIN
} *Examinateurs*

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE EN SPECTRONOMIE

PAR

François DEVREUX

SUJET

Théorie des temps de relaxation nucléaire T_{1D} et $T_{1\rho}$ dans les solides paramagnétiques. Application à l'étude du mouvement des ~~exitons~~ excitons dans un sel de TCNQ

Soutenue le 14 Déceembre 1973, devant la Commission d'Examen

JURY

MM. M. SOUTIF — *Président*

M. AYANT
M. CYROT
M. NECHTSCHEIN
} *Examinateurs*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534927_0044

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARKIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHAPACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	COUMES André	Radioélectricité
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	**Physiologie animale**
MM.	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Sémélologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique Industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurologie
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CHEEKE John	Thermodynamique
	GILLESPIE John	I.S.N.
	ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées
	WOHLFARTH Erich	Physique du solide

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DURAND Francis	Métallurgie
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JANIN Bernard	Géographie
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
	PIERY Yvette	Physiologie animale
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
MM.	**BEGUIN Claude**	**Chimie organique**
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	GUITTON Jacques	Chimie
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IVANES Marcel	Electricité
	JAILBERT Pierre	Histologie
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PHELIP Xavier	Rhumatologie

MM.	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VOOG Robert	Médecine Interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	CRABLEE Pierre	C.E.R.M.O.
	CURRIE Jan	Mathématiques appliquées
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 1.10.73

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Résonance Magnétique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

Monsieur le Professeur Soutif m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je le prie de bien vouloir accepter le témoignage de ma reconnaissance.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur Ayant tant pour l'efficace enseignement qu'il m'a dispensé que pour sa participation au jury.

Je remercie également Monsieur le Professeur Cyrot d'avoir accepté de juger ce travail.

Je sais particulièrement gré à Monsieur Servoz-Gavin, Chef du Laboratoire de Résonance Magnétique des conditions de travail dont j'ai bénéficiées ainsi que du soutien qu'il m'a toujours apporté.

Cette étude a été entreprise au sein d'un groupe animé par Messieurs Boucher et Nechtschein. Elle doit beaucoup à leur aide et à l'encadrement efficace dont j'ai bénéficié de leur part. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance et de mon estime. J'associe à ce témoignage particulièrement Monsieur Barjhoux et les autres membres du groupe : Messieurs Ahmet-Bakeit, Auzet, Ferrieu et Plaindoux.

Je n'aurai garde d'oublier Madame Foray, Mesdemoiselles Anna et Borlet qui accomplirent avec compétence l'ingrate tâche de dactylographier ce texte.

Je remercie enfin bien sincèrement Madame Marguarettaz pour le travail qu'elle effectue avec gentillesse et efficacité ainsi que tous les chercheurs et techniciens du Laboratoire de Résonance Magnétique dont j'ai apprécié l'esprit d'entr'aide.

S O M M A I R E

Introduction 1

Chapitre I : Temps de relaxation nucléaire T_{1D} et $T_{1\rho}$ en présence de spins électroniques 5

1. L'hamiltonien 5
2. Expression générale d'un temps de relaxation 9
3. Temps de relaxation dipolaire T_{1D} 13
   3.1 D_N ne relaxe pas vers Z_N et Z_e 13
   3.2 Relaxation vers M 15
   3.3 Calculs des seconds moments des densités spectrales nucléaires 17
   3.4 Expression finale de T_{1D} 18
4. Temps de relaxation dans le référentiel tournant $T_{1\rho}$ 20
   4.1 L'hamiltonien et le réseau de réservoirs dans le référentiel tournant 20
   4.2 Calcul de $T_{1\rho}$ 23
5. Comparaison avec T_{1Z} et utilisation des mesures de temps de relaxation 25
   5.1 Expressions de T_{1Z}, $T_{1\rho}$ et T_{1D} 25
   5.2 Expressions de T_{1Z} et $T_{1\rho}$ dans des poudres 27
   5.3 Utilisation des mesures nucléaires à la détermination des densités spectrales 30

Chapitre II : Le mouvement des excitons dans les sels de TCNQ 33

1. Propriétés de $(\phi_3 AsCH_3)^+(TCNQ)_2^-$ 33
2. Les mouvements des excitons 36
3. La raie RPE 40
4. Le couplage exciton-phonon 44
5. Conclusion : Fonctions de corrélation des excitons... 48

Chapitre III : Résultats expérimentaux et interprétation.... 53

1. Appareillage et méthode de mesure 53
2. Résultats et discussion des différents mécanismes de relaxation 58
3. Le processus de création-annihilation des excitons .. 63

4. Le déplacement des excitons 73
5. L'échange 84

Conclusion : 90

Annexe I : Transformation de l'hamiltonien d'échange alterné 93

Annexe II : Calcul de la fonction de corrélation du spin d'un exciton modulé par le mouvement de transfert dans le cas d'un déplacement cohérent 98

Références : 100

INTRODUCTION

Ce travail s'inscrit dans la ligne de recherche du groupe "dynamique des spins" du laboratoire de Résonance Magnétique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble : il s'agit d'étudier les mouvements des spins électroniques dans certains solides paramagnétiques en observant le comportement des spins nucléaires voisins. Sous le vocable "mouvement des spins électroniques" nous désignons de manière générale toutes les fluctuations des champs magnétiques microscopiques crées par les spins électroniques, quelle qu'en soit l'origine : déplacement d'électrons de conduction ou d'états excités paramagnétiques, modulation de l'orientation des spins électroniques fixes par suite d'interactions spin-spin (interactions d'échange et interactions dipolaires) ...

La dynamique des spins électroniques est décrite par les fonctions de corrélation :

$$f_{\lambda\lambda'}^{\alpha}(t) = \langle s_{\lambda}^{\alpha}(t)\ s_{\lambda'}^{\alpha *}(0) \rangle \ / \ \langle s_{\lambda}^{\alpha}\ s_{\lambda}^{\alpha *} \rangle$$

où la variation temporelle de la composante α du spin électronique $\vec{s}_{\lambda}$ est due à la modulation par le mouvement M :

$$s_{\lambda}^{\alpha}(t) = e^{iMt/\hbar}\ s_{\lambda}^{\alpha}\ e^{-iMt/\hbar}$$

Nous appelons spectre de fréquence du mouvement les transformées de Fourier de ces fonctions de corrélation.

Les spins nucléaires ressentent les champs magnétiques fluctuants engendrés par ces mouvements : la modulation de l'interaction hyperfine constitue un puissant mécanisme de relaxation nucléaire. Pour traiter les problèmes de transfert d'énergie entre spins électroniques et nucléaires nous utilisons un formalisme de réservoirs thermiques (1) qui a été développé pour rendre compte des effets de polarisation dynamique nucléaire dans les solides. Ce formalisme repose sur une généralisation de l'hypothèse de température de spin (2). Nous pouvons ainsi

calculer l'influence du mouvement des spins électroniques sur le comportement thermodynamique des systèmes de spins nucléaires. Les constantes d'évolution des réservoirs de spins nucléaires s'expriment à l'aide du spectre de fréquence du mouvement.

Dès lors l'observation des signaux nucléaires et notamment la mesure des temps de relaxation permet d'analyser la dynamique des spins électroniques.

Telles sont les idées directrices de nos travaux (3). Le présent mémoire constitue une double extension par rapport aux recherches antérieures. Extension concernant les moyens d'études : au temps de relaxation Zeeman et aux expériences de polarisation dynamique, nous ajoutons les temps de relaxation de l'énergie dipolaire et de l'énergie des spins quantifiés dans le référentiel tournant. Extension quant à l'objet de l'étude : jusqu'ici l'intérêt s'était surtout porté sur un type particulier de mouvement, celui qui provient des interactions d'échange dans les systèmes d'Heisenberg unidimensionnels. Nous envisageons ici les mouvements des excitons triplets dans un sel de tétracyano-quinodiméthane (TCNQ).

Dans le chapitre premier, nous établissons les expressions théoriques du temps de relaxation dipolaire nucléaire T_{1D} et du temps de relaxation Zeeman dans le référentiel tournant $T_{1\rho}$. Il apparaît que T_{1D} et $T_{1\rho}$ sont sensibles à des mouvements à très basse fréquence. Tandis que la mesure du temps de relaxation Zeeman T_{1z} fournit une information sur le spectre du mouvement des spins électroniques aux fréquences de Larmor nucléaire (de 10^6 à 10^8 s^{-1} pour des protons) et électronique (de 10^9 à 10^{11} s^{-1}) les mesures de T_{1D} et $T_{1\rho}$ élargissent considérablement cette gamme vers les basses fréquences :

- le réservoir Zeeman dans le référentiel tournant échange des quanta à la fréquence de Larmor dans le champ radiofréquence (5.10^4 s^{-1} dans un champ tournant de 12 G pour des protons).

- le réservoir dipolaire nucléaire possède un spectre de fréquence continu et par suite n'échange pas de quanta monochromatiques. Cependant l'essentiel des transferts se fait autour de l'énergie dipolaire moyenne ; c'est-à-dire, typiquement à des fréquences de l'ordre de 10^4 s^{-1}.

Ces méthodes sont donc particulièrement intéressantes pour l'étude des mouvements lents ; elles ont d'ailleurs été fréquemment employées pour analyser les mouvements moléculaires dans les solides (4). Pour la plupart des mouvements de spins électroniques considérés jusqu'à présent, le temps de corrélation était très court devant la période de Larmor nucléaire. Par suite les mesures de T_{1D} et $T_{1\rho}$ n'apportaient pas d'informations supplémentaires. Au contraire dans le cas des excitons paramagnétiques que l'on rencontre dans certains sels de TCNQ, le spectre du mouvement des excitons se déforme avec la température et présente des particularités à très basse fréquence.

Le chapitre deux est surtout bibliographique. Nous y rassemblons les résultats connus, concernant les excitons dans les sels de TCNQ et notamment dans le composé $(\phi_3\ As\ CH_3)^+\ (TCNQ)_2^-$. La théorie prévoit l'existence de trois "mouvements" :

- l'échange
- le déplacement des excitons le long des chaînes que forment les molécules de TCNQ.
- la création et l'annihilation des excitons.

Du fait du couplage des excitons avec les phonons, les fréquences caractéristiques de ces mouvements dépendent de la température.

La RPE constituait jusqu'à présent un moyen d'étude privilégié de la dynamique des excitons ; des expériences de RPE ont permis de mettre en évidence l'interaction d'échange et le mouvement de déplacement.

Toutefois certains aspects restent à préciser, notamment le mode de déplacement des excitons : s'agit-il d'un mouvement cohérent ou de sauts aléatoires d'un site cristallin à un autre ? D'autre part, le caractère unidimensionnel du mouvement doit se traduire par une persistance de la corrélation des spins aux temps longs. Il devrait en résulter une divergence du spectre du mouvement aux basses fréquences. Cette divergence est certainement limitée par un mécanisme de coupure. Quelle est l'origine physique de ce mécanisme ?

Enfin la création et l'annihilation des excitons n'a pu être observée jusqu'à maintenant. Quelle est la fréquence de ce processus ? En d'autres termes, quelle est la durée de vie des excitons ?

Telles sont les questions auxquelles nous tenterons de répondre dans le dernier chapitre en exposant et en discutant les résultats de nos mesures de relaxation nucléaire dans $(\phi_3\ As\ CH_3)^+\ (TCNQ)_2^-$.

CHAPITRE I

TEMPS DE RELAXATION NUCLEAIRE T_{1D} ET $T_{1\rho}$ EN PRESENCE DE SPINS ELECTRONIQUES

Les temps de relaxation nucléaire T_{1D} et $T_{1\rho}$ sont les constantes de temps de retour à l'équilibre thermique d'énergies moyennes : énergie dipolaire pour T_{1D}, énergie Zeeman des spins quantifiés dans le champ radiofréquence pour $T_{1\rho}$. Dans notre cas, la relaxation provient des interactions avec les spins électroniques. Il est donc indiqué pour traiter les échanges d'énergie entre assemblées de spins nucléaires et électroniques d'adopter un point de vue thermodynamique ; c'est pourquoi nous utiliserons le formalisme des réservoirs thermiques en interaction développé par Boucher et Nechtschein (1), dont nous rappellerons les principaux concepts au cours des deux premiers paragraphes, consacrés à la présentation du problème.

1 - L'HAMILTONIEN.

Le schéma complet du réseau de réservoirs thermiques correspondant à un problème de relaxation nucléaire en présence de spins électroniques est représenté sur la figure 1. Dans un champ statique $\vec{H}_o$, l'hamiltonien comprend les termes suivants :

a) l'hamiltonien Zeeman électronique : $\mathcal{Z}e = \hbar\omega_e S^z$; ω_e est la fréquence de Larmor électronique.
$S^z = \sum_\lambda s_\lambda^z$ est la résultante des composantes parallèles au champ $\vec{H}_o$ ($// Oz$) des spins individuels $\vec{s}_\lambda$.

b) M est le réservoir du mouvement des spins électroniques ; il constitue une généralisation des interactions entre spins électroniques. Il est soumis aux conditions :

$$[M, S^z] = 0 \qquad [M, \vec{s}_\lambda] \neq 0$$

Le cas général où M ne commute pas avec l'hamitonien Zeeman est traité dans la référence (5).

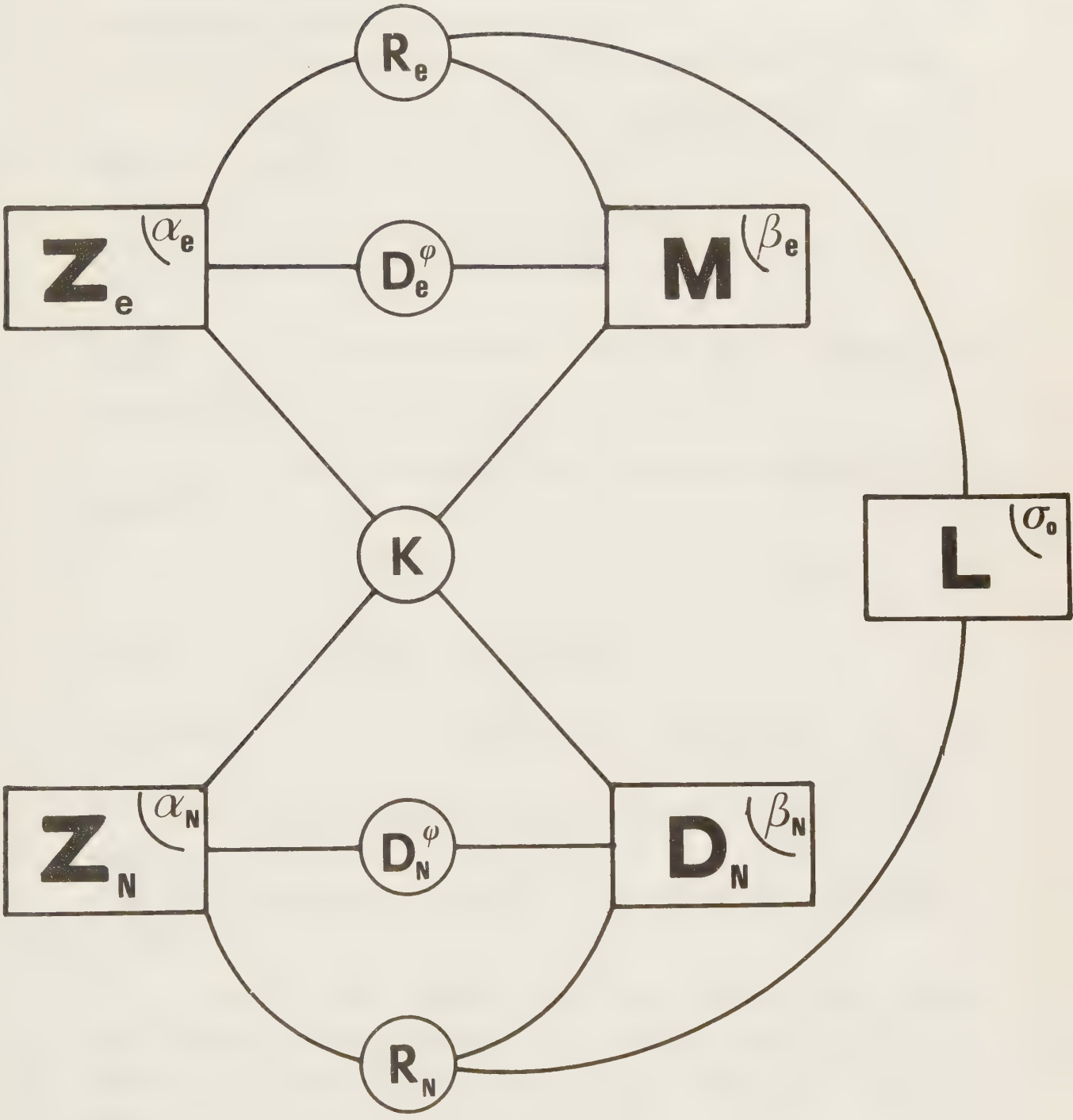


Figure 1 : Le réseau de réservoirs associé à l'hamiltonien des spins électroniques et nucléaires en interaction dans un champ magnétique extérieur.

Les spins individuels $\vec{s}_\lambda$ se trouvent donc modulés par le mouvement. Nous en rencontrerons plusieurs exemples :

- échange et partie adiabatique des interactions dipolaires
- saut d'un exciton d'un site cristallin à un autre
- processus de création-annihilation des excitons (nous montrerons que ce mouvement laisse S^z invariant).

c) l'hamiltonien Zeeman nucléaire : $Z_N = \hbar\omega_N I^z$;
$I^z = \sum_\mu i_\mu^z$. ω_N est la fréquence de Larmor nucléaire.

$\frac{\omega_e}{\omega_N} = \frac{\gamma_e}{\gamma_N}$ où γ_N et γ_e sont les rapports gyromagnétiques nucléaire et électronique ($\frac{\gamma_e}{\gamma_N} = -660$ dans le cas de protons).

d) D_N est la partie adiabatique des interactions dipolaires entre spins nucléaires :

$$D_N = \sum_{\mu\mu'} d^{\mu\mu'} \left[i_\mu^z \, i_{\mu'}^z - \frac{1}{4} \left(i_\mu^+ \, i_{\mu'}^- + i_\mu^- \, i_{\mu'}^+ \right) \right] \qquad (1)$$

La somme est à prendre sur μ et μ' différents.

On a introduit : $$d^{\mu\mu'} = \frac{\hbar^2 \gamma_N^2}{2 r_{\mu\mu'}^3} \left(1 - 3\cos^2 \theta_{\mu\mu'} \right) \qquad (2)$$

où $\vec{r}_{\mu\mu'}$ est le vecteur qui joint les protons μ et μ' et $\theta_{\mu\mu'}$, l'angle entre $\vec{r}_{\mu\mu'}$ et Oz.

e) L est l'hamiltonien du réseau ; il ne contient pas d'opérateurs de spins.

Ces cinq termes commutent entre eux ; chacun possède un mécanisme interne qui tend à compenser tout écart à la répartition de Boltzman en un temps très court devant le temps caractéristique de l'évolution due aux interactions avec l'extérieur. Ces termes constituent des réservoirs thermiques auxquels on affecte un paramètre de température : $\alpha = \frac{1}{kT}$. Nous noterons les paramètres de température α_e et β_e pour les réservoirs électroniques, α_N et β_N pour les réservoirs nucléaires et σ_o pour le réseau.

f) K est l'interaction hyperfine ; elle ne commute pas avec les termes de réservoirs de spins ; c'est un couplage qui permet des échanges énergétiques entre les réservoirs et aura pour effet de faire évoluer conjointement leur température.

L'interaction hyperfine peut être décomposée en une somme de couplages élémentaires qui entretiennent des relations de commutation particulières avec les autres termes de l'hamiltonien :

$$K = K_0 + K_1 + K_2 + K_{3+} + K_{3-}$$

Chaque K_i est un opérateur hermétique : $K_i = k_i + k_i^+$

$$\begin{aligned} k_0 &= \sum_{\lambda\mu} k_0^{\lambda\mu} \; s_\lambda^z \; i_\mu^z \\ k_1 &= \sum_{\lambda\mu} k_1^{\lambda\mu} \; s_\lambda^z \; i_\mu^+ \\ k_2 &= \sum_{\lambda\mu} k_2^{\lambda\mu} \; s_\lambda^+ \; i_\mu^z \\ k_{3+} &= \sum_{\lambda\mu} k_{3+}^{\lambda\mu} \; s_\lambda^+ \; i_\mu^+ \\ k_{3-} &= \sum_{\lambda\mu} k_{3-}^{\lambda\mu} \; s_\lambda^+ \; i_\mu^- \end{aligned} \qquad (3)$$

Le couplage hyperfin est la somme d'interactions dipolaires et scalaire (interaction de contact). Le caractère dipolaire donne à tous les $k_i^{\lambda\mu}$ la dépendance angulaire des tenseurs sphériques d'ordre deux. Seuls les termes K_0 et K_{3-} contiennent en plus l'interaction scalaire (voir § 5.2).

Les relations de commutation sont les suivantes :

$$[Z_e, k_i] = \begin{cases} 0 & \text{pour} \quad i = 0 \text{ et } 1 \\ \hbar\omega_e k_i & \text{pour} \quad i = 2, 3+ \text{ et } 3- \end{cases} \qquad (4)$$

$$[Z_N, k_i] = \begin{cases} 0 & \text{pour} \quad i = 0 \text{ et } 2 \\ \hbar\omega_N k_i & \text{pour} \quad i = 1 \text{ et } 3+ \\ -\hbar\omega_N k_i & \text{pour} \quad i = 3- \end{cases}$$

Aucun de ces couplages élémentaires ne commute avec les opérateurs D_N et M.

g) D_e^{ϕ} est la partie non séculaire des interactions dipolaires électroniques.

h) R_e est le couplage des spins électroniques avec le réseau.

Nous n'aurons pas à considérer ces deux termes dans la suite. En effet nous nous intéressons à la relaxation nucléaire : nous portons un réservoir de spins nucléaires à une température T différente de la température du réseau T_o et nous observons le retour à l'équilibre $T = T_o$ de ces spins. Du fait de leur grande capacité calorifique et de leur fort couplage avec le réseau, les réservoirs électroniques ne verront pas leur température modifiée par l'échange d'énergie avec les noyaux ; ils resteront en équilibre avec le réseau ($\alpha_e = \beta_e = \sigma_o$) et les termes D_e^{ϕ} et R_e n'auront pas à intervenir. Il faut noter cependant que si D_e^{ϕ} n'intervient pas sur l'équilibre thermodynamique, ce terme peut, dans certains cas, avoir une influence importante sur la dynamique des spins électroniques et par suite sur la relaxation nucléaire.

i) le couplage direct des spins nucléaires avec le réseau R_N est faible devant K ; ceci traduit le fait que dans les problèmes considérés les spins nucléaires relaxent essentiellement vers les électrons.

j) la partie non séculaire D_N^{ϕ} des interactions dipolaires nucléaires couple Z_N et D_N ; elle est inefficace car les quanta que peuvent échanger ces réservoirs sont très différents : $\omega_N >> \omega_D$ (résonance en champ fort).

2 - EXPRESSION GENERALE D'UN TEMPS DE RELAXATION.

L'hamiltonien que nous utiliserons se réduit donc à :

$$\mathcal{H} = Z_e + M + Z_N + D_N + K = \mathcal{H}_0 + K \qquad (5)$$

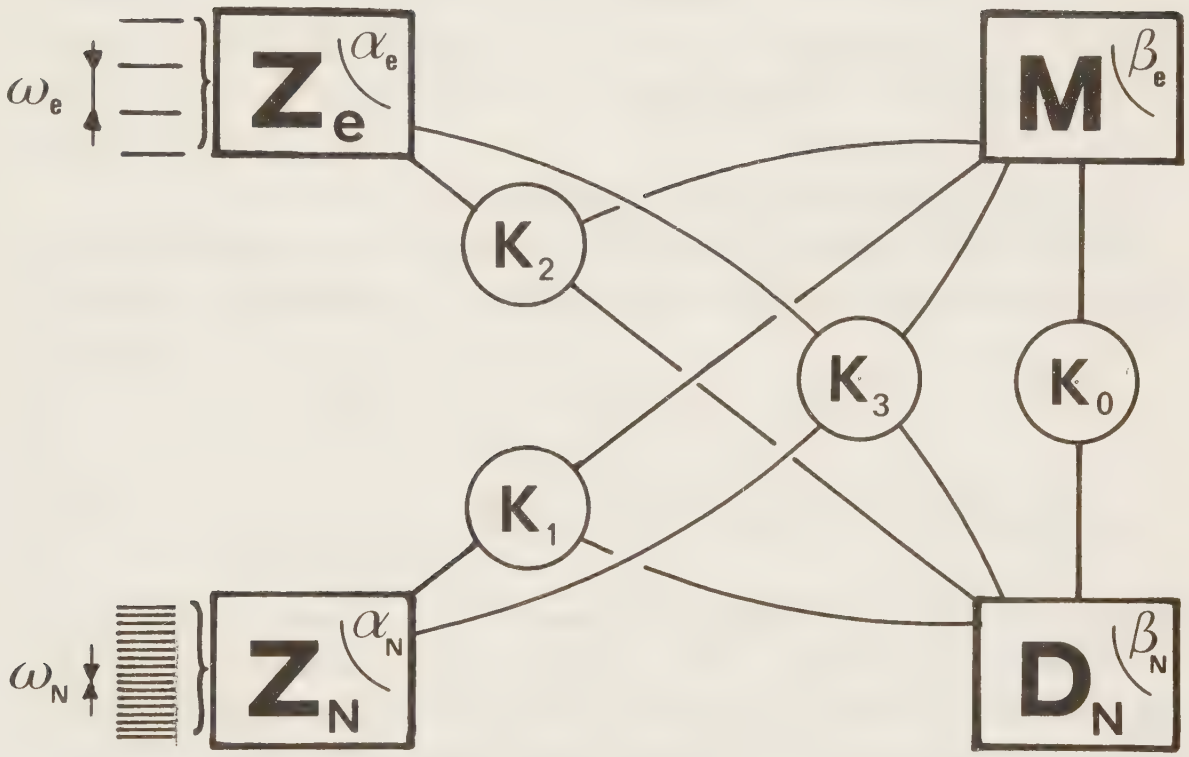


Figure 2 : Le réseau de réservoirs associé à l'hamiltonien (5) et aux relations de commutation (4).

La figure 2 montre comment les composantes K_o, K_1, K_2 et K_3 de l'interaction hyperfine connectent les quatre réservoirs thermiques qui correspondent à l'hamiltonien principal $\mathcal{H}_o$.

On distingue des couplages binaires connectant deux réservoirs (tel K_o), des couplages ternaires entre trois réservoirs (K_1 et K_2) et des couplages quaternaires ne commutant avec aucun des quatre réservoirs (K_3). Les couplages ternaires peuvent être décomposés en trois couplages pseudo-binaires connectant les réservoirs deux à deux ; de même les couplages quaternaires donnent lieu à six couplages pseudo-binaires. Il faut noter que les couplages pseudo-binaires sont distincts des vrais couplages binaires car la règle de conservation de l'énergie des quanta échangés porte sur l'ensemble des trois (ou quatre) réservoirs (fig. 3).

En traitant les couplages K_i entre réservoirs A_n en calcul des perturbations au premier ordre, on peut montrer (1) que les paramètres de température α_n des réservoirs obeïssent aux équations d'évolution :

$$\frac{d\alpha_n}{dt} = \sum_{\substack{i \\ m(\neq n)}} W_{A_n A_m}^{K_i} (\alpha_m - \alpha_n)$$

avec

$$W_{A_n A_m}^{K_i} = \frac{-1}{\hbar^2 \, Tr\{(A_n)^2\}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \; Tr \left\{ e^{\frac{i\mathcal{H}_o t}{\hbar}} [A_n, k_i] \, e^{-\frac{i\mathcal{H}_o t}{\hbar}} [k_i^+, A_m] \right\} \quad (6)$$

$W_{A_n A_m}^{K_i}$ est la probabilité de relaxation du réservoir A_n vers le réservoir A_m par l'intermédiaire du couplage K_i. Nous verrons dans la suite du calcul comment cette probabilité de transition prend la forme plus physique du produit d'un coefficient géométrique dépendant de l'intensité du couplage K_i et d'une densité spectrale.

Si tous les réservoirs A_m ($m \neq n$) sont à l'équilibre thermique ($\alpha_m = \sigma_o$), le paramètre α_n évoluera vers σ_o avec une constante de temps qui est le temps de relaxation :

$$\frac{1}{T_n} = \sum_{\substack{i \\ m(\neq n)}} W_{A_n A_m}^{K_i} \quad (7)$$

Le calcul du temps de relaxation T_{1z} du réservoir Zeeman nucléaire a été effectué dans ce formalisme (3) ; Z_N relaxe vers Z_e par l'intermédiaire de K_3 et vers M par K_3 et K_1. La formule de T_{1z}

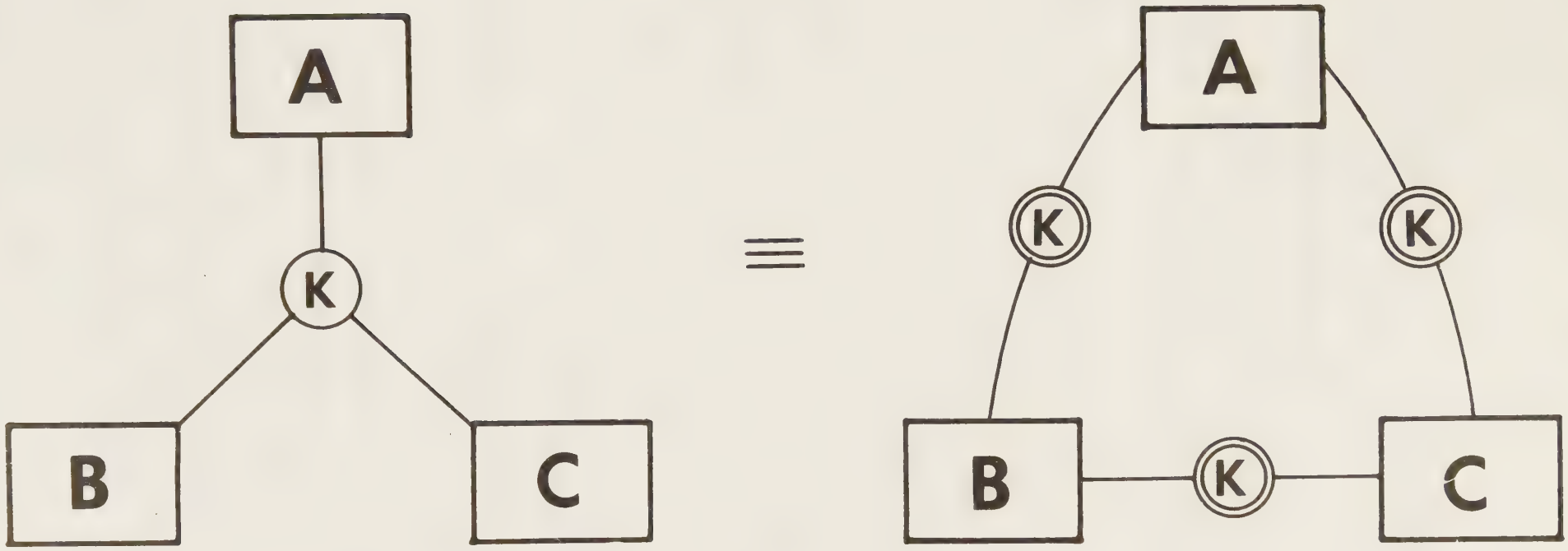


Figure 3 : Equivalence d'un couplage ternaire et de trois couplages pseudo-binaires ; la règle de conservation de l'énergie des quanta échangés reste :

$$\omega_A + \omega_B + \omega_C = 0$$

est rappelée au paragraphe 5.1 à titre de comparaison avec les formules correspondantes de $T_{1\rho}$ et de T_{1D} que nous allons établir.

3 - TEMPS DE RELAXATION DIPOLAIRE T_{1D}

Il s'agit de calculer successivement les différents termes de la somme (7). Nous montrons tout d'abord que le réservoir dipolaire n'échange pas d'énergie avec les réservoirs Zeeman électronique et nucléaire.

3.1 - D_N ne relaxe pas vers Z_N et Z_e.

Nous allons démontrer que les différents $W^{K_i}_{D_N Z_e}$ et $W^{K_i}_{D_N Z_N}$ sont nuls. Calculons à titre d'exemple $W^{K_1}_{D_N Z_N}$. D'après l'expression générale (6) :

$$W^{K_1}_{D_N Z_N} = \frac{-1}{\hbar^2 Tr\{(D_N)^2\}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \; Tr\left\{ e^{\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} [D_N, k_1]\, e^{-\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} [k_1^+, Z_N] \right\}$$

On effectue le second commutateur à l'aide des relations (4) ; on développe k_1 et k_1^+ (3) et $\mathcal{H}_0$ (5) ; après avoir séparé les traces sur l'espace des spins électroniques et sur celui des spins nucléaires, on obtient :

$$W^{K_1}_{D_N Z_N} = \frac{-\hbar\omega_N}{\hbar^2 Tr\{D_N^2\}} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} k_1^{\lambda\mu} (k_1^{\lambda\mu})^* \quad \times \qquad (8)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \; e^{i\omega_N t} \; Tr_x\left\{ e^{\frac{iD_N t}{\hbar}} [D_N, i_\mu^+] e^{\frac{-iD_N t}{\hbar}} i_{\mu'}^- \right\} Tr_s\left\{ e^{\frac{iMt}{\hbar}} s_\lambda^z e^{\frac{-iMt}{\hbar}} s_{\lambda'}^z \right\}$$

On a utilisé le fait que Z_e commute avec s_λ^z et que

$$e^{iZ_N t/\hbar} \; i_\mu^+ \; e^{-iZ_N t/\hbar} = e^{i\omega_N t} \; i_\mu^+$$

Définissons la fonction de corrélation des spins nucléaires $G^\gamma_{\mu\mu'}(t)$ et sa transformée de Fourier $F^\gamma_{\mu\mu'}(\omega)$ où $\gamma = Z, +$:

$$G^\gamma_{\mu\mu'}(t) = Tr_x\left\{ e^{\frac{iD_N t}{\hbar}} i_\mu^\gamma \; e^{-\frac{iD_N t}{\hbar}} i_{\mu'}^{\gamma *} \right\} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \; F^\gamma_{\mu\mu'}(\omega) \; e^{-i\omega t} \qquad (9)$$

Dérivons ces expressions par rapport au temps :

$$\frac{dG^\gamma_{\mu\mu'}}{dt} = \frac{i}{\hbar} Tr_x\left\{ e^{\frac{iD_N t}{\hbar}} [D_N, i_\mu^\gamma]\, e^{-\frac{iD_N t}{\hbar}} i_{\mu'}^{\gamma *} \right\} = -i \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \; \omega \; F^\gamma_{\mu\mu'}(\omega) \; e^{-i\omega t}$$

On reconnait la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de spins nucléaires qui apparaît sous l'intégrale de (8) :

$$T.F.\ \ Tr_x\left\{ e^{\frac{i\mathcal{D}_N t}{\hbar}} \left[\mathcal{D}_N , i^+_\mu\right] e^{-\frac{i\mathcal{D}_N t}{\hbar}} i^-_{\mu'} \right\} = -\hbar\omega\, F^+_{\mu\mu'}(\omega) \qquad (10)$$

D'autre part, avec notre définition de la transformée de Fourier :

$$F(\omega) = T.F.\ G(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\ e^{i\omega t}\ G(t)$$

le théorème de convolution s'écrit :

$$TF\left\{G_1(t)\,G_2(t)\right\} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\omega t}\, G_1(t)\,G_2(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega'\, F_1(\omega-\omega')\,F_2(\omega') \qquad (11)$$

Nous aurons souvent l'occasion par la suite d'utiliser ce théorème ainsi que la formule (10). Appliquons les à (8) ; on obtient une convolution à ω_N :

$$W^{k_1}_{\mathcal{D}_N Z_N} = \frac{2\pi\hbar\omega_N}{\hbar^2 Tr\{\mathcal{D}_N^2\}} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} k_1^{\lambda\mu}(k_1^{\lambda'\mu'})^* \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ F^z_{\lambda\lambda'}(\omega_N-\omega)\,\hbar\omega\, F^+_{\mu\mu'}(\omega) \qquad (12)$$

où $F^\alpha_{\lambda\lambda'}(\omega)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation des spins électroniques :

$$F^\alpha_{\lambda\lambda'}(\omega) \xleftrightarrow{T.F.} G^\alpha_{\lambda\lambda'}(t) = Tr_s\left\{ e^{\frac{iMt}{\hbar}} s^\alpha_\lambda\, e^{-\frac{iMt}{\hbar}} s^{\alpha *}_{\lambda'} \right\} \qquad (13)$$

Cette fonction représente la modulation des spins électroniques individuels par le mouvement M. Nous désignerons désormais $F^\alpha_{\lambda\lambda'}(\omega)$ par l'expression "spectre de M".

La fréquence caractéristique de la densité spectrale nucléaire définie en (9) est la largeur de raie dipolaire nucléaire ($\omega_D \simeq 10^4$Hz). Les fréquences des mouvements électroniques, notamment l'échange sont usuellement beaucoup plus élevées. On peut donc considérer que dans la plupart des cas le spectre de M varie peu sur la largeur ω_D de la densité spectrale nucléaire, autour de la fréquence ω_N.

Il est alors possible d'écrire l'intégrale de (12) sous la forme :

$$F^{z}_{\lambda\lambda'}(\omega_N) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \hbar\omega\, F^{+}_{\mu\mu'}(\omega)$$

La densité spectrale étant une quantité paire dans l'hypothèse des hautes températures (largement vérifiée pour D_N : $kT \gg \hbar\omega_D$), l'intégrale est nulle et ainsi : $W^{K_1}_{D_N Z_N} = 0$.

Des calculs très semblables montreraient qu'il en va de même de la relaxation de D_N vers Z_N et Z_e par K_2, K_{3+} et K_{3-}, pourvu que le spectre du mouvement électronique reste blanc sur une largeur ω_D autour des fréquences ω_e pour K_2 et $\omega_e \pm \omega_N$ pour $K_{3\pm}$.

Remarque : le fait que D_N et Z_N n'échange pas d'énergie permet de justifier la mesure de T_{1D} par la méthode de Jeener (voir §III.1). En effet dans cette méthode, l'aimantation Zeeman est transférée dans le réservoir dipolaire si bien que les conditions initiales à partir desquelles on observe la relaxation dipolaire sont telles que : $\alpha_N \neq \sigma_o$. Par suite $\langle Z_N \rangle$ va évoluer également. Mais comme Z_N et D_N n'échangent pas d'énergie, cette évolution n'aura pas d'influence sur la mesure de T_{1D}.

3.2 - Relaxation vers M.

Le réservoir dipolaire nucléaire n'est donc couplé effectivement qu'à M (fig. 4).

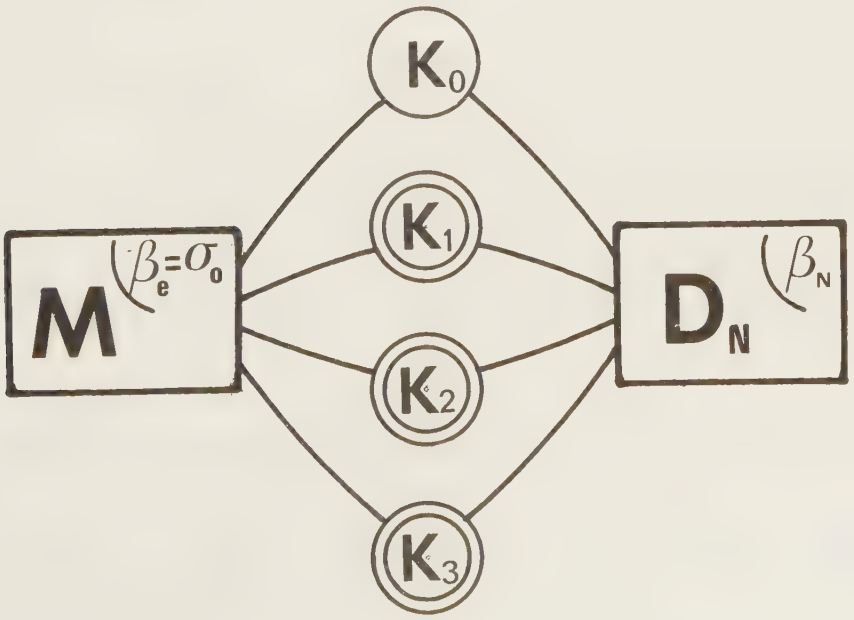


Figure 4 : Couplages effectifs connectant D_N

Il reste à calculer les constantes d'évolution $W_{D_N M}^{K_i}$ (i = 0,1,2,3+,3-). Commençons par $W_{D_N M}^{K_o}$; d'après (6) :

$$W_{D_N M}^{K_o} = \frac{-1}{\hbar^2 \mathrm{Tr}\{D_N^2\}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \ \mathrm{Tr}\left\{ e^{\frac{i\mathcal{H}_o t}{\hbar}} [D_N, k_o] \ e^{-\frac{i\mathcal{H}_o t}{\hbar}} [k_o, M] \right\}$$

Explicitons k_o (3) et $\mathcal{H}_o$ (5) ; en séparant les traces sur l'espace des spins électroniques d'une part et sur celui des spins nucléaires d'autre part, on obtient :

$$W_{D_N M}^{K_o} = \frac{-1}{\hbar^2 \mathrm{Tr}\{D_N^2\}} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} k_o^{\lambda\mu} (k_o^{\lambda'\mu'})^* \quad \times$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \ \mathrm{Tr}_S\left\{ e^{\frac{iMt}{\hbar}} s_\lambda^z \, e^{-\frac{iMt}{\hbar}} [s_{\lambda'}^z, M] \right\} \mathrm{Tr}_I\left\{ e^{\frac{iD_N t}{\hbar}} [D_N, i_\mu^z] \, e^{-\frac{iD_N t}{\hbar}} i_{\mu'}^z \right\}$$

On a tenu compte des relations de commutation : $\left[Z_e, s_\lambda^z\right] = 0$ et $\left[Z_N, i_\mu^z\right] = 0$. Les transformées de Fourier des fonctions de corrélations électroniques et nucléaires qui apparaîssent sous l'intégrale peuvent être calculées par des relations analogues à (10). En appliquant le théorème de convolution (11) à la fréquence nulle, on a :

$$W_{D_N M}^{K_o} = \frac{2\pi}{\hbar^2 \mathrm{Tr}\{D_N^2\}} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} k_o^{\lambda\mu} (k_o^{\lambda'\mu'})^* \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \ \hbar^2\omega^2 \ F_{\lambda\lambda'}^z(\omega) \ F_{\mu\mu'}^z(\omega) \qquad (14)$$

où $F_{\lambda\lambda'}^z(\omega)$ et $F_{\mu\mu'}^z(\omega)$ sont les densités spectrales électroniques et nucléaires définies en (13) et (9).

La quantité $\omega^2 F_{\mu\mu'}^z(\omega)$ n'est distincte de zéro qu'autour de ω_D. Si le spectre de M varie peu dans cet intervalle utile d'intégration, on obtient :

$$W_{D_N M}^{K_o} = \frac{2\pi}{\hbar^2 \mathrm{Tr}\{D_N^2\}} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} k_o^{\lambda\mu} (k_o^{\lambda'\mu'})^* \ F_{\lambda\lambda'}^z(\omega_D) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \ \hbar^2\omega^2 F_{\mu\mu'}^z(\omega)$$

Effectuons à nouveau ce calcul pour le couplage K_{3+} qui présente des relations de commutation (4) différente de K_o :

$$W_{D_N M}^{K_{3+}} = \frac{-1}{\hbar^2 \mathrm{Tr}\{D_N^2\}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \ \mathrm{Tr}\left\{ e^{\frac{i\mathcal{H}_o t}{\hbar}} [D_N, k_{3+}] \, e^{-\frac{i\mathcal{H}_o t}{\hbar}} [k_{3+}^\dagger, M] \right\}$$

$$W_{D_N M}^{K_{3+}} = \frac{-1}{\hbar^2 \mathrm{Tr}\{D_N^2\}} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} k_{3+}^{\lambda\mu} (k_{3+}^{\lambda'\mu'})^* \quad \times$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \ e^{i\omega_e t} \ \mathrm{Tr}_S\left\{ e^{\frac{iMt}{\hbar}} s_\lambda^+ \, e^{-\frac{iMt}{\hbar}} [s_{\lambda'}^-, M] \right\} e^{i\omega_N t} \ \mathrm{Tr}_I\left\{ e^{\frac{iD_N t}{\hbar}} [D_N, i_\mu^+] e^{-\frac{iD_N t}{\hbar}} i_{\mu'}^- \right\}$$

$$W_{D_N M}^{K_{3+}} = \frac{-2\pi}{\hbar^2 Tr\{D_N^2\}} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} k_{3+}^{\lambda\mu} (k_{3+}^{\lambda'\mu'})^* \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \hbar^2 \omega\ (\omega_e + \omega_N - \omega)\ F_{\lambda\lambda'}^{+}(\omega_e + \omega_N - \omega)\quad F_{\mu\mu'}^{+}(\omega)$$

L'intégrale est la somme de deux parties, l'une comprenant $\hbar^2(\omega_e+\omega_N)\omega$ et l'autre $-\hbar^2\omega^2$; dans l'hypothèse du spectre de M blanc autour de la fréquence $\omega_e+\omega_N$, la première partie s'annulle et la seconde donne :

$$W_{D_N M}^{K_{3+}} = \frac{2\pi}{\hbar^2 Tr\{D_N^2\}} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} k_{3+}^{\lambda\mu} (k_{3+}^{\lambda'\mu'})^*\ F_{\lambda\lambda'}^{+}(\omega_e + \omega_N) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \hbar^2\omega^2\ F_{\mu\mu'}^{+}(\omega)$$

Il est facile de voir quelles modifications il faut apporter à ce résultat lorsque l'on considère les couplages K_1, K_2 et K_3 : elles porteront sur la fréquence du spectre du mouvement électronique et sur les indices (α) et (γ) à considérer pour les densités spectrales électroniques et nucléaires. On parvient ainsi à une première expression des constantes de relaxation dipolaire :

$$W_{D_N M}^{K_i} = \frac{2\pi}{\hbar^2 Tr\{D_N^2\}} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} k_i^{\lambda\mu} (k_i^{\lambda'\mu'})^*\ M_{2\,\mu\mu'}^{\gamma}\ F_{\lambda\lambda'}^{\alpha}(\omega_i) \qquad (15)$$

avec les conventions suivantes :

$i = 0$	$\omega_i = \omega_D$	$\alpha = \gamma = z$
$i = 1$	$\omega_i = \omega_N$	$\alpha = z$; $\gamma = +$
$i = 2$	$\omega_i = \omega_e$	$\alpha = +$; $\gamma = z$
$i = 3\pm$	$\omega_i = \omega_e \pm \omega_N$	$\alpha = \gamma = +$

On a introduit dans (15) les seconds moments de la densité spectrale nucléaire :

$$M_{2\,\mu\mu'}^{\gamma} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \hbar^2\omega^2\ F_{\mu\mu'}^{\gamma}(\omega)$$

3.3 - Calcul des seconds moments des densités spectrales nucléaires et de la capacité calorifique de D_N.

Pour calculer $M_{2\mu\mu'}^{\gamma}$, partons de la formule de définition :

$$G_{\mu\mu'}^{\gamma}(t) = Tr_I\left\{ e^{\frac{iD_N t}{\hbar}}\, i_\mu^{\gamma}\, e^{-\frac{iD_N t}{\hbar}}\, i_{\mu'}^{\gamma *} \right\} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ e^{-i\omega t}\ F_{\mu\mu'}^{\gamma}(\omega)$$

Prenons la dérivée seconde par rapport au temps à l'instant t = 0 :

$$\left.\frac{d^2 G_{\mu\mu'}^{\gamma}}{dt^2}\right)_{t=0} = -\frac{1}{\hbar^2} Tr_I\left\{ [D_N, [D_N, i_\mu^{\gamma}]]\, i_{\mu'}^{\gamma *} \right\} = -\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \omega^2\ F_{\mu\mu'}^{\gamma}(\omega)$$

On a donc une expression du second moment :

$$M_{2\,\mu\mu'}^{\gamma} = -\,Tr_I\left\{ [D_N, i_\mu^{\gamma}][D_N, i_{\mu'}^{\gamma *}] \right\}$$

En remplaçant par la forme explicite de D_N (1) et en effectuant les commutateurs, on obtient des formules qui se simplifient considérablement du seul fait que les traces qui contiennent un nombre impair de fois des opérateurs d'un spin $\vec{i}_\mu$ sont nulles. On doit distinguer les densités spectrales d'autocorrélation ($\mu = \mu'$) et de corrélation croisée ($\mu' \neq \mu$). Tous calculs faits, les seconds moments s'écrivent :

$$
\begin{aligned}
M_{2\,MM}^{z} &= \frac{2}{9}\,[i(i+1)]^2\,(2i+1)^{N_I} \sum_{M''(\neq M)} (d^{MM''})^2 \\
M_{2\,MM}^{+} &= \frac{10}{9}\,[i(i+1)]^2\,(2i+1)^{N_I} \sum_{M''(\neq M)} (d^{MM''})^2 \\
M_{2\,MM'}^{z} &= -\frac{2}{9}\,[i(i+1)]^2\,(2i+1)^{N_I}\,(d_{MM'})^2 \\
M_{2\,MM'}^{+} &= \frac{8}{9}\,[i(i+1)]^2\,(2i+1)^{N_I}\,(d_{MM'})^2
\end{aligned}
\qquad (16)
$$

où les $d^{\mu\mu'}$ sont définis en (2) et N_I est le nombre total de spins nucléaires.

Calculons d'une manière analogue $Tr_I\{D_N^2\}$ qui représente la capacité calorifique du réservoir thermique D_N.

$$Tr\{D_N^2\} = Tr_S\{1\}\; Tr_I\{D_N^2\}$$

On obtient :

$$Tr_I\{D_N^2\} = \frac{1}{3}\,[i(i+1)]^2\,(2i+1)^{N_I} \sum_{M,M'} (d^{MM'})^2$$

On définit la fréquence dipolaire ω_D par :

$$Tr_I\{D_N^2\} = \hbar^2 \omega_D^2\; Tr_I\{(I^z)^2\} \qquad (17)$$

Comme

$$Tr_I\{(I^z)^2\} = \frac{1}{3}\,N_I\; i(i+1)\;(2i+1)^{N_I}$$

On a :

$$\hbar^2 \omega_D^2 = i(i+1)\;\frac{1}{N_I} \sum_{M,M'} (d^{MM'})^2 \qquad (18)$$

3.4 - Expression finale de T_{1D}.

On définit les densités spectrales électroniques normées :

$$
\begin{aligned}
f_{\lambda\lambda'}^{z}(\omega) &= \frac{F_{\lambda\lambda'}^{z}(\omega)}{Tr_S\{(s_\lambda^z)^2\}} = \frac{F_{\lambda\lambda'}^{z}(\omega)}{\frac{1}{3}\,s(s+1)\,Tr_S\{1\}} \\
f_{\lambda\lambda'}^{+}(\omega) &= \frac{F_{\lambda\lambda'}^{+}(\omega)}{Tr_S\{s_\lambda^+ s_\lambda^-\}} = \frac{F_{\lambda\lambda'}^{+}(\omega)}{\frac{2}{3}\,s(s+1)\,Tr_S\{1\}}
\end{aligned}
\qquad (19)
$$

Les fonctions $f^{\alpha}_{\lambda\lambda}(\omega)$ traduisent l'autocorrélation du spin λ, tandis que les fonctions $f^{\alpha}_{\lambda\lambda'}(\omega)$ rendent compte de la corrélation du spin λ avec le spin λ'. La convention utilisée en (19) normalise à l'unité l'aire limitée par les densités d'autocorrélation. Notons que dans le cas d'un hamiltonien de mouvement isotrope, on a :

$$f^{+}_{\lambda\lambda'}(\omega) = f^{z}_{\lambda\lambda'}(\omega)$$

En tenant compte des relations (16), (17) et (19) les formules (15) deviennent :

$$\frac{1}{T_{1D}} = \sum_{i} W^{K_i}_{D_N M} \qquad (i = 0, 1, 2, 3+, 3-)$$

avec :

$$W^{K_0}_{D_N M} = \frac{4\pi}{9} s(s+1)\, i(i+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ MM'}} \frac{k_0^{\lambda M} (k_0^{\lambda' M'})^*}{\hbar^2} \frac{(D^M)^2 - (d^{MM'})^2}{N_I \hbar^2 \omega_D^2} f^{z}_{\lambda\lambda'}(\omega_D)$$

$$W^{K_1}_{D_N M} = \frac{4\pi}{9} s(s+1)\, i(i+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ MM'}} \frac{k_1^{\lambda M} (k_1^{\lambda' M'})^*}{\hbar^2} \frac{5(D^M)^2 + 4(d^{MM'})^2}{N_I \hbar^2 \omega_D^2} f^{z}_{\lambda\lambda'}(\omega_N)$$

$$W^{K_2}_{D_N M} = \frac{8\pi}{9} s(s+1)\, i(i+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ MM'}} \frac{k_2^{\lambda M} (k_2^{\lambda' M'})^*}{\hbar^2} \frac{(D^M)^2 - (d^{MM'})^2}{N_I \hbar^2 \omega_D^2} f^{+}_{\lambda\lambda'}(\omega_e) \qquad (20)$$

$$W^{K_{3+}}_{D_N M} = \frac{8\pi}{9} s(s+1)\, i(i+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ MM'}} \frac{k_{3+}^{\lambda M} (k_{3+}^{\lambda' M'})^*}{\hbar^2} \frac{5(D^M)^2 + 4(d^{MM'})^2}{N_I \hbar^2 \omega_D^2} f^{+}_{\lambda\lambda'}(\omega_e + \omega_N)$$

$$W^{K_{3-}}_{D_N M} = \frac{8\pi}{9} s(s+1)\, i(i+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ MM'}} \frac{k_{3-}^{\lambda M} (k_{3-}^{\lambda' M'})^*}{\hbar^2} \frac{5(D^M)^2 + 4(d^{MM'})^2}{N_I \hbar^2 \omega_D^2} f^{+}_{\lambda\lambda'}(\omega_e - \omega_N)$$

où on a défini $(D^{\mu})^2 = \sum_{\mu'' (\neq \mu)} (d^{\mu\mu''})^2$; D^{μ} est l'interaction dipolaire vue par le proton μ.

Les termes $\sum_{\mu} \frac{(D^{\mu})^2 - (d^{\mu\mu'})^2}{N_I \hbar^2 \omega_D^2}$ et $\sum_{\mu} \frac{5(D^{\mu})^2 + 4(d^{\mu\mu'})^2}{N_I \hbar^2 \omega_D^2}$ sont d'après (18) des facteurs sans dimension et de l'ordre de l'unité. Les probabilités de relaxation apparaissent essentiellement comme le produit d'un coefficient de couplage ayant la dimension d'une fréquence au carré $\frac{|k_i|^2}{\hbar^2}$ par le spectre du mouvement des spins électroniques aux fréquences ω_D, ω_N et ω_e.

L'hypothèse du spectre de M blanc sur un intervalle ω_D a été nécessaire pour aboutir aux formules (20). En fait cette condition n'est pas contraignante dans le cas des couplages K_1, K_2 et K_3 ; en effet si le spectre de M est suffisamment étendu pour avoir des composantes à ω_N ou ω_e, l'hypothèse sera largement vérifiée.

Par contre, dans le cas des mouvements lents il est possible que cette condition ne soit pas remplie ; mais dans ce cas les probabilités de relaxation par les couplages K_1, K_2 et K_3 sont négligeables. On doit revenir à la formule (14) pour évaluer $\frac{1}{T_{1D}} \simeq W_{D_N M}^{K_o}$. En normant les densités spectrales électroniques et nucléaires d'après (19), cette formule devient :

$$W_{D_N M}^{K_o} = \frac{2\pi}{3} s(s+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ MM'}} \frac{1}{N_\pm} \frac{k_o^{\lambda M} (k_o^{\lambda' M'})^*}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left(\frac{\omega}{\omega_D}\right)^2 f_{MM'}^z(-\omega)\ f_{\lambda\lambda'}^z(\omega)$$

On obtient la convolution à fréquence nulle du spectre de M avec la fonction nucléaire $\left(\frac{\omega}{\omega_D}\right)^2 f_{\mu\mu'}^z(\omega)$. Cette fonction est nulle à l'origine et rapidement décroissante pour $\omega > \omega_D$. L'intervalle utile d'intégration est donc situé autour de ω_D. La mesure T_{1D} contient par conséquent une information sur le spectre de M autour de cette fréquence.

4 - TEMPS DE RELAXATION DANS LE REPERE TOURNANT $T_{1\rho}$.

Avant d'effectuer le calcul des constantes d'évolution (6), il faut opérer un changement de repère de l'hamiltonien et établir le réseau des réservoirs dans le référentiel tournant.

4.1 - L'hamiltonien et le réseau des réservoirs dans le référentiel tournant.

Soumis à un champ H_1 tournant à la fréquence de Larmor ω_N le système de spins évolue sous l'influence de l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \mathcal{Z}_e + M + \hbar\omega_N I^z + \frac{\hbar\omega_1}{2}\left(I^+ e^{-i\omega_N t} + I^- e^{i\omega_N t}\right) + K$$

où $\omega_1 = -\gamma_N H_1$.

On a négligé l'énergie dipolaire devant l'interaction des spins nucléaires avec le champ tournant ($\omega_1 >> \omega_D$).

Passons dans le référentiel tournant en appliquant la transformation : $R = \exp\left(i\omega_N(I^z + S^z)t\right)$.

Dans ce repère, le système évolue sous l'influence de l'hamiltonien effectif :

$$\mathcal{H}^t = R\,\mathcal{H}\,R^{-1} + i\hbar\,\dot{R}\,R^{-1}$$

soit :

$$\mathcal{H}^t = Z_e' + M + Z_\rho + K(t)$$

avec

$$Z_e' = \hbar(\omega_e - \omega_N)\,S^z$$

et $Z_\rho = \hbar\omega_1\,I^x$; Z_ρ est l'hamiltonien Zeeman dans le référentiel tournant dont nous allons étudier le temps de relaxation $T_{1\rho}$. L'interaction hyperfine K dépend maintenant sinuoïdalement du temps

$$\begin{aligned} k_0(t) &= k_0 \\ k_1(t) &= k_1\,e^{i\omega_N t} \\ k_2(t) &= k_2\,e^{i\omega_N t} \\ k_{3+}(t) &= k_{3+}\,e^{2i\omega_N t} \\ k_{3-}(t) &= k_{3-} \end{aligned} \qquad (21)$$

Le formalisme des réservoirs permet de faire disparaître la dépendance en temps d'un couplage du type :

$$K_i(t) = k_i\,e^{i\omega t} + k_i^{+}\,e^{-i\omega t}$$

On fait intervenir un réservoir de photons P à température infinie ($\alpha_p = 0$) et on remplace $k_i e^{i\omega t}$ par $k'_i = k_i p$, p étant un opérateur qui agit dans l'espace des photons et qui traduit le caractère monochromatique du spectre de P :

$$[P, p] = \hbar\omega p. \qquad (22)$$

Dans ces conditions, le réseau de réservoirs du problème est celui de la figure 5 et l'hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H}^t = Z_e' + M + Z_\rho + P + K' = \mathcal{H}_o' + P + K' \qquad (23)$$

K' est devenu un couplage indépendant du temps auquel on peut appliquer les formules du paragraphe 2. Notons que les traces qui interviennent

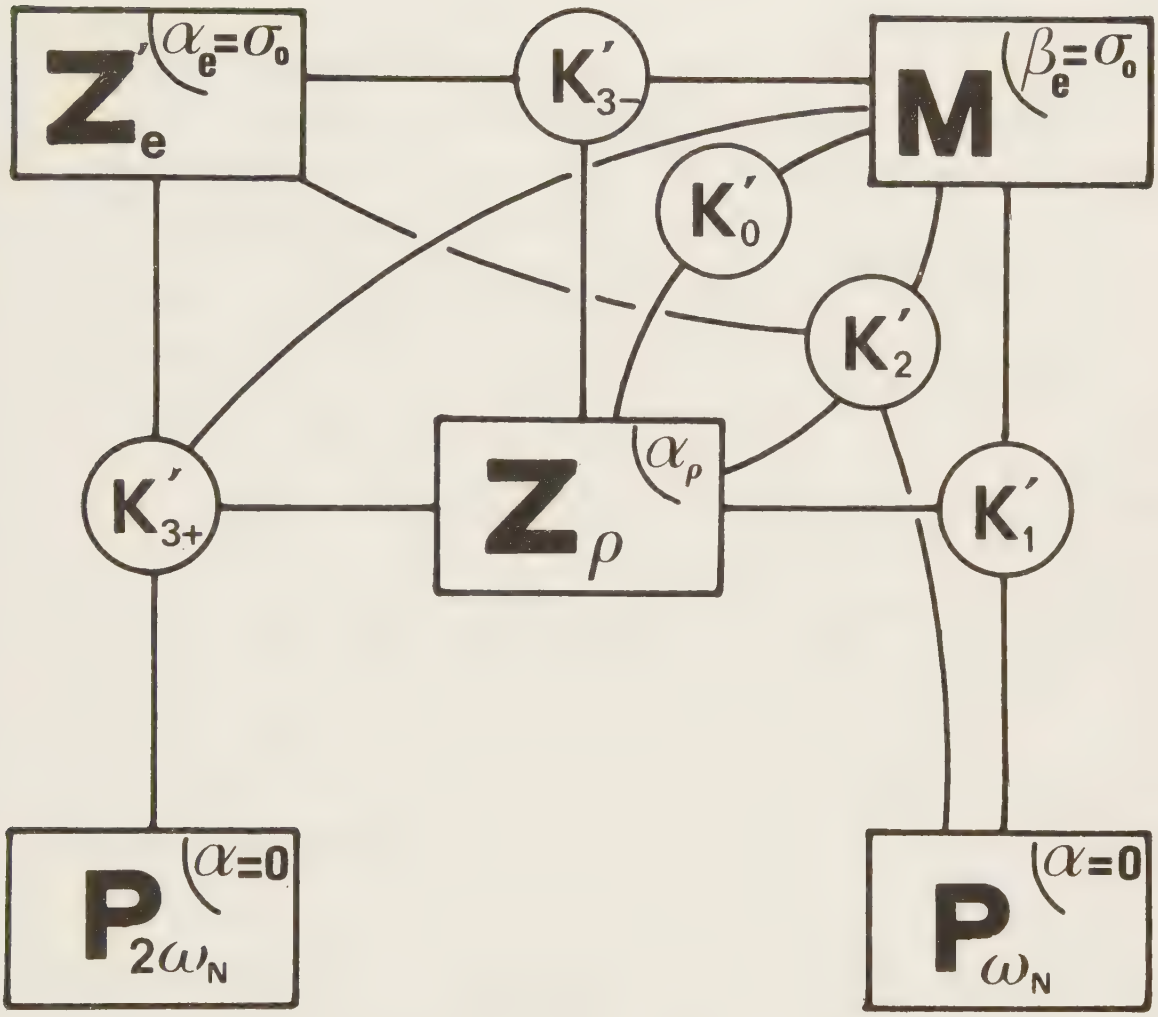


Figure 5 : Le réseau de réservoirs associé à l'hamiltonien (23) et aux relations de commutation (4) et (22).

dans le calcul des probabilités de transition seront à calculer sur les trois espaces : spins électroniques, spins nucléaires et photons. On utilisera la norme des opérateurs de photons :

$$Tr_p \{ p\ p^+ \} = Tr_p \{ 1 \} \qquad (24)$$

4.2 - Calcul de $T_{1\rho}$.

Effectuons le calcul de $W_{Z_\rho M}^{K_o}$; K_o reste indépendant du temps dans le repère tournant (21) ; il ne connecte donc que Z_ρ et M. La formule générale (6) permet d'écrire :

$$W_{Z_\rho M}^{K_o} = \frac{-1}{\hbar^2 Tr\{Z_\rho{}^2\}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ Tr \left\{ e^{\frac{i\mathcal{H}_o' t}{\hbar}} [Z_\rho, k_o] e^{-\frac{i\mathcal{H}_o t}{\hbar}} [k_o^+, M] \right\}$$

On développe l'expression en utilisant les formules (3) et (23) :

$$W_{Z_\rho M}^{K_o} = \frac{-\hbar\omega_1}{\hbar^2 Tr\{Z_\rho{}^2\}} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} k_o^{\lambda\mu} (k_o^{\lambda'\mu'})^* \times \qquad (25)$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt\ Tr_s \left\{ e^{\frac{iMt}{\hbar}} s_\lambda^z\ e^{-\frac{iMt}{\hbar}} [s_{\lambda'}^z, M] \right\} Tr_I \left\{ e^{\frac{iZ_\rho t}{\hbar}} [I^x, i_\mu^z] e^{-\frac{iZ_\rho t}{\hbar}} i_{\mu'}^z \right\}$$

La trace sur l'espace des spins nucléaires se calcule facilement en utilisant les relations de commutation : $(i_\mu^x, i_\mu^y,) = \delta_{\mu\mu}, i\ i_\mu^z$; on obtient :

$$Tr_I \left\{ e^{\frac{iZ_\rho t}{\hbar}} [I^x, i_\mu^z] e^{-\frac{iZ_\rho t}{\hbar}} i_{\mu'}^z \right\} = \delta_{\mu\mu'}\ i \sin(\omega_1 t)\ Tr_I \{ (i_\mu^z)^2 \} \qquad (26)$$

On développe d'autre part :

$$Tr \{ Z_\rho{}^2 \} = N_I\ \hbar^2 \omega_1^2\ Tr_I \{ (i_\mu^z)^2 \}\ Tr_s \{ 1 \}$$

En reportant dans (25), il vient :

$$W_{Z_\rho M}^{K_o} = \frac{-1}{\hbar\omega_1 N_I Tr_s\{1\}} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu}} \frac{k_o^{\lambda\mu} (k_o^{\lambda'\mu})^*}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ i \sin(\omega_1 t)\ Tr_s \left\{ e^{\frac{iMt}{\hbar}} s_\lambda^z\ e^{-\frac{iMt}{\hbar}} [s_{\lambda'}^z, M] \right\}$$

En appliquant la formule (10), il apparaît le spectre de M aux fréquences ω_1 et $-\omega_1$. On le norme à l'aide des formules (19) et on obtient :

$$W_{Z_\rho M}^{K_o} = \frac{2\pi}{3} s(s+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu}} \frac{1}{N_I} \frac{k_o^{\lambda\mu} (k_o^{\lambda'\mu})^*}{\hbar^2} f_{\lambda\lambda'}^z(\omega_1)$$

On s'est placé dans l'hypothèse des hautes températures où les densités spectrales sont paires.

Reprenons le calcul dans le cas de K_{3+} qui est plus complexe : K_{3+} connecte Z_ρ à Z_e, à M et à un réservoir P contenant des photons $2\omega_N$ (21). Nous aurons donc à calculer les constantes d'évolution $W_{Z_\rho M}^{K_{3+}}$,

$W_{Z_\rho Z_e}^{K_{3+}}$ et $W_{Z_\rho P}^{K_{3+}}$ qui résultent de ces trois couplages. Rappelons que le découpage en couplage pseudo-binaire qui s'avère utile dans le calcul doit être manié avec précaution. Afin de préserver la condition de conservation de l'énergie, on doit toujours considérer la somme de tous les couplages pseudo-binaires. La quantité physiquement significative est donc :

$$W_{Z_\rho}^{K_{3+}} = W_{Z_\rho M}^{K_{3+}} + W_{Z_\rho Z_e}^{K_{3+}} + W_{Z_\rho P}^{K_{3+}}$$

D'après (6), on a :

$$W_{Z_\rho M}^{K_{3+}} = \frac{-1}{\hbar^2 Tr\{Z_\rho^2\}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \; Tr\left\{ e^{\frac{i(\mathcal{H}_o' + P)t}{\hbar}} [Z_\rho, k_{3+}'] \, e^{-\frac{i(\mathcal{H}_o' + P)t}{\hbar}} [k_{3+}'^{+}, M] \right\}$$

On développe l'expression en produit de traces sur les trois espaces quantiques :

$$W_{Z_\rho M}^{K_{3+}} = \frac{-1}{\hbar^2 Tr\{Z_\rho^2\}} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ MM'}} k_{3+}^{\lambda M} (k_{3+}^{\lambda' M'})^* \int_{-\infty}^{+\infty} dt \; e^{i(\omega_e - \omega_N)t} \, Tr_s\left\{ e^{\frac{iMt}{\hbar}} s_\lambda^+ \, e^{-\frac{iMt}{\hbar}} [s_{\lambda'}^-, M] \right\} \times$$

$$Tr_I\left\{ e^{\frac{iZ_\rho t}{\hbar}} [Z_\rho, i_M^+] e^{-\frac{iZ_\rho t}{\hbar}} i_{M'}^- \right\} \; Tr_\rho\left\{ e^{\frac{iPt}{\hbar}} \rho \, e^{-\frac{iPt}{\hbar}} \rho^+ \right\}$$

La commutation de Ze avec s_λ^+ a fait apparaître $e^{i(\omega_e - \omega_N)t}$; on calcule la trace sur les spins nucléaires d'une manière analogue à (26) ; d'après (22) et (24) la trace sur l'espace des photons donne : $e^{2i\omega_N t} \, Tr_p\{pp^+\} = e^{2i\omega_N t} \, Tr_p\{1\}$.

On développe $Tr\{Z_\rho^2\} = Tr_s\{1\} \, Tr_p\{1\} \, Tr_I\{i_\mu^{z^2}\} \, \hbar^2 \omega_1^2 \, N_I$.

En utilisant la formule (10) il apparaît la densité spectrale électronique à la fréquence $\omega_e + \omega_N \pm \omega_1$; on norme cette densité (19) et on obtient finalement :

$$W_{Z_\rho M}^{K_{3+}} = \frac{4\pi}{3} s(s+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ M}} \frac{1}{N_I} \frac{k_{3+}^{\lambda M} (k_{3+}^{\lambda' M})^*}{\hbar^2} \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_e + \omega_N + \omega_1}{\omega_1} f_{\lambda\lambda'}^+ (\omega_e + \omega_N + \omega_1) - \frac{\omega_e + \omega_N - \omega_1}{\omega_1} f_{\lambda\lambda'}^+ (\omega_e + \omega_N - \omega_1) \right)$$

Un seul changement intervient pour le calcul de $W_{Z_\rho Z_e}^{K_{3+}}$ et $W_{Z_\rho P}^{K_{3+}}$: le commutateur $(k_{3+}^{+\prime}, M)$ est remplacé par $(k_{3+}^{\prime +}, Z_e)$ et $(k_{3+}^{\prime +}, P)$; ainsi on obtient directement le spectre de M sans utiliser la formule (10) ; d'autre part, ces commutateurs font apparaître les quanta $\hbar(\omega_e - \omega_N)$ et $2\hbar\omega_N$ respectivement. On ne s'étonnera donc pas de trouver :

$$W_{Z_\rho Z_e}^{K_{3+}} = \frac{4\pi}{3} s(s+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ M}} \frac{1}{N_I} \frac{k_{3+}^{\lambda M} (k_{3+}^{\lambda' M})^*}{\hbar^2} \frac{1}{2} \left(\frac{-(\omega_e - \omega_N)}{\omega_1} \right) \left[f_{\lambda\lambda'}^+ (\omega_e + \omega_N + \omega_1) - f_{\lambda\lambda'}^+ (\omega_e + \omega_N - \omega_1) \right]$$

$$W_{Z_\rho P}^{K_{3+}} = \frac{4\pi}{3} s(s+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ M}} \frac{1}{N_I} \frac{k_{3+}^{\lambda M} (k_{3+}^{\lambda' M})^*}{\hbar^2} \frac{1}{2} \frac{(-2\omega_N)}{\omega_1} \left[f_{\lambda\lambda'}^+ (\omega_e + \omega_N + \omega_1) - f_{\lambda\lambda'}^+ (\omega_e + \omega_N - \omega_1) \right]$$

La sommation des trois constantes d'évolution fait apparaître une simplification qui est liée à la conservation de l'énergie par le couplage global mais non par les couplages pseudo-binaires :

$$W_{Z_\rho}^{K_{3+}} = \frac{4\pi}{3}\, s(s+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu}} \frac{1}{N_I}\, \frac{k_{3+}^{\lambda\mu} (k_{3+}^{\lambda'\mu})^*}{\hbar^2}\, f_{\lambda\lambda'}^{+}(\omega_e + \omega_N)$$

On a négligé dans cette formule finale la variation de la densité spectrale électronique sur une largeur ω_1 autour de $\omega_e + \omega_N$.

Les calculs sont analogues pour K_1, K_2 et K_{3-} ; ils permettent d'écrire :

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \sum_i W_{Z_\rho}^{K_i} \qquad (i = 0, 1, 2, 3+, 3-)$$

avec :

$$W_{Z_\rho}^{K_i} = \varepsilon_i\, \frac{2\pi}{3}\, s(s+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu}} \frac{1}{N_I}\, \frac{k_i^{\lambda\mu} (k_i^{\lambda'\mu})^*}{\hbar^2}\, f_{\lambda\lambda'}^{\alpha}(\omega_i) \qquad (27)$$

avec les conventions suivantes :

$i = 0$	$\omega_i = \omega_1$	$\alpha = z$	$\varepsilon_i = 1$
$i = 1$	$\omega_i = \omega_N$	$\alpha = z$	$\varepsilon_i = 1$
$i = 2$	$\omega_i = \omega_e$	$\alpha = +$	$\varepsilon_i = 2$
$i = 3\pm$	$\omega_i = \omega_e \pm \omega_N$	$\alpha = +$	$\varepsilon_i = 2$

Dans tous les cas on a négligé la variation du spectre du mouvement électronique sur $2\omega_1$ autour de ω_e ou ω_N.

5 - COMPARAISON AVEC T_{1z} ET UTILISATION DES MESURES DE TEMPS DE RELAXATION.

5.1 - Expressions de T_{1z}, $T_{1\rho}$ et T_{1D}.

Donnons l'expression de T_{1z} à titre de comparaison avec les formules (20) de T_{1D} et (27) de $T_{1\rho}$; Z_N est couplé (fig. 2) à M par K_1, K_{3+} et K_{3-} et à Z_e par K_{3+} et K_{3-} :

$$\frac{1}{T_{1z}} = W_{Z_N M}^{K_1} + W_{Z_N}^{K_{3+}} + W_{Z_N}^{K_{3-}}$$

où

$$W_{Z_N}^{K_{3\pm}} = W_{Z_N M}^{K_{3\pm}} + W_{Z_N Z_e}^{K_{3\pm}}$$

et

$$W_{Z_N}^{K_j} = \varepsilon_j\, \frac{4\pi}{3}\, s(s+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu}} \frac{1}{N_I}\, \frac{k_j^{\lambda\mu} (k_j^{\lambda'\mu})^*}{\hbar^2}\, f_{\lambda\lambda'}^{\alpha}(\omega_j) \qquad (28)$$

avec $j = 1$ $\omega_j = \omega_N$ $\alpha = z$ $\varepsilon_j = 1$

$j = 3\pm$ $\omega_j = \omega_e \pm \omega_N$ $\alpha = +$ $\varepsilon_j = 2.$

S'il y a un seul spin électronique par maille, tous les spins électroniques sont équivalents et dans les sommations de (27) et de (28) on peut fixer : $\lambda = 0$; N_S étant le nombre total de spins électroniques ces sommations peuvent s'écrire :

$$\frac{4}{3} s(s+1) \frac{N_S}{N_I} \sum_{\lambda} \left(\sum_{\mu} \frac{k_j^{o\mu} (k_j^{\lambda\mu})^*}{+2} \right) f_{o\lambda}^{\alpha}(\omega_j) = \sum_{\lambda} \Omega_j^{o\lambda} f_{o\lambda}^{\alpha}(\omega_j) \qquad (29)$$

où on a défini :

$$\Omega_j^{o\lambda} = \frac{4}{3} s(s+1) \frac{1}{n_I} \sum_{\mu} \frac{k_j^{o\mu} (k_j^{\lambda\mu})^*}{h^2} \qquad (30)$$

n_I est le nombre de spins nucléaires par spin électronique : $n_I = \dfrac{N_I}{N_S}$

La sommation sur λ de (29) est une sorte de produit scalaire que l'on peut écrire symboliquement : $\Omega_j \phi^{\alpha}(\omega_j)$. Ω_j et $\phi^{\alpha}(\omega_j)$ sont des quantités vectorielles à N_S composantes :

$$\Omega_j = [\, \Omega_j^{oo}, \ldots, \Omega_j^{o\lambda}, \ldots \,]$$

$$\phi^{\alpha}(\omega_j) = \begin{bmatrix} f_{oo}^{\alpha}(\omega_j) \\ \vdots \\ f_{o\lambda}^{\alpha}(\omega_j) \\ \vdots \end{bmatrix} \qquad (30 \text{ bis})$$

Avec ces notations et en négligeant ω_N devant ω_e dans les densités spectrales, les temps de relaxation T_{1z} et $T_{1\rho}$ s'écrivent de manière condensée :

$$\left\| \begin{array}{l} \dfrac{1}{T_{1z}} = 2\pi \left[\dfrac{1}{2} \Omega_1 \phi^z(\omega_N) + (\Omega_{3+} + \Omega_{3-}) \phi^+(\omega_e) \right] \\ \dfrac{1}{T_{1\rho}} = \pi \left[\dfrac{1}{2} \Omega_o \phi^z(\omega_1) + \dfrac{1}{2} \Omega_1 \phi^z(\omega_N) + (\Omega_2 + \Omega_{3+} + \Omega_{3-}) \phi^+(\omega_e) \right] \end{array} \right. \qquad (31)$$

On peut de même écrire T_{1D} :

$$\left\| \frac{1}{T_{1D}} = 6\pi \left[\frac{1}{2} \hat{\Omega}_o \phi^z(\omega_D) + \frac{1}{2} \hat{\Omega}_1 \phi^z(\omega_N) + (\hat{\Omega}_2 + \hat{\Omega}_{3+} + \hat{\Omega}_{3-}) \phi^+(\omega_e) \right] \right.$$

Les quantités $\hat{\Omega}_j$ sont distinctes des Ω_j définies en (30), mais du même ordre de grandeur ; les formules (20) permettent de les écrire :

pour j = 0 et 2 :

$$\hat{\Omega}_j^{o\lambda} = \frac{4}{3} s(s+1) \frac{1}{n_x} \sum_{M} \frac{k_j^{oM} (k_j^{\lambda M})^*}{\hbar^2} \quad \frac{(D^M)^2 - \sum_{M'} \left[\frac{k_j^{\lambda M'}}{k_j^{\lambda M}}\right]^* (d^{MM'})^2}{9\hbar^2\omega_s^2 \,/\, i(i+1)} \qquad (32)$$

pour j = 1 et 3± :

$$\hat{\Omega}_j^{o\lambda} = \frac{4}{3} s(s+1) \frac{1}{n_x} \sum_{M} \frac{k_j^{oM} (k_j^{\lambda M})^*}{\hbar^2} \quad \frac{5(D^M)^2 + 4 \sum_{M'} \left[\frac{k_j^{\lambda M'}}{k_j^{\lambda M}}\right]^* (d^{MM'})^2}{9\hbar^2\omega_s^2 \,/\, i(i+1)}$$

Dans le cas simple où les deux hypothèses suivantes sont vérifiées :

H1 : tous les protons voient le même environnement dipolaire : D^μ est indépendant de μ.

H2 : les protons suffisamment proches pour être couplés dipolairement ($d^{\mu\mu'} \neq 0$) ont la même interaction hyperfine : $k^{\lambda\mu} = k^{\lambda\mu'} \quad \forall\, \lambda$.

les quantités $\hat{\Omega}_j$ (32) se ramènent en utilisant (18) à :

$\hat{\Omega}_j = 0$ pour j = 0 et 2

$\hat{\Omega}_j = \Omega_j$ pour j = 1, 3+ et 3-.

Les formules (31) montrent alors que :

$$T_{1z} = 3\, T_{1D}$$

Il est clair que si ces hypothèses étaient rigoureusement réalisées la mesure de T_{1D} n'aurait aucun intérêt. On perdrait notamment l'information à fréquence nulle. Nous retiendrons surtout que les hypothèses H1 et H2, qui ne sont pas déraisonnables nous ont permis de définir les quantités $\hat{\Omega}_j$ comparables aux Ω_j de (30) et de parvenir ainsi aux formules synthétiques (31).

5.2 - Expressions de T_{1z} et de $T_{1\rho}$ dans des poudres.

Pour rendre les formules précédentes utilisables pour des mesures de temps de relaxation dans des poudres, on doit prendre une moyenne des expressions (27) et (28) sur les orientations du champ magnétique. Ce sont les quantités $\Omega_j^{o\lambda}$ définies en (30) qui portent cette dépendance angulaire dont nous allons faire la moyenne spatiale.

Les coefficients du couplage hyperfin (3) s'écrivent :

$$k_o^{\lambda\mu} = -\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\ \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_N}{r_{\lambda\mu}^3}\ T_o^2(\Theta_{\lambda\mu}) + \frac{a^{\lambda\mu}}{2}$$

$$k_1^{\lambda\mu} = k_2^{\lambda\mu} = -\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\ \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_N}{r_{\lambda\mu}^3}\ \sqrt{\frac{3}{2}}\ T_{-1}^2(\Theta_{\lambda\mu})$$

$$k_{3+}^{\lambda\mu} = -\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\ \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_N}{r_{\lambda\mu}^3}\ \sqrt{\frac{3}{2}}\ T_{-2}^2(\Theta_{\lambda\mu}) \qquad (33)$$

$$k_{3-}^{\lambda\mu} = \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\ \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_N}{r_{\lambda\mu}^3}\ \frac{1}{2}\ T_o^2(\Theta_{\lambda\mu}) + \frac{a^{\lambda\mu}}{2}$$

Notons Δj le facteur de norme :

$\Delta_o = -1$; $\Delta_1 = \Delta_z = \Delta_{3+} = -\sqrt{\frac{3}{2}}$; $\Delta_{3-} = \frac{1}{2}$

$\vec{r}_{\lambda\mu}$ est le rayon vecteur joignant l'électron λ et le proton μ ; $\Theta_{\lambda\mu}$ représente les coordonnées sphériques angulaires de $\vec{r}_{\lambda\mu}$ dans le repère lié au champ magnétique $\vec{H}_o$; $\theta_{\lambda\mu}$ représentera les mêmes coordonnées dans un repère lié à la maille cristalline. T_M^2 est la composante M d'un tenseur sphérique d'ordre 2. $a^{\lambda\mu}$ est l'interaction de contact entre l'électron λ et le proton μ.

Lorsqu'on calcule les Ω_j à partir des expressions (33), il apparaît pour Ω_o et Ω_{3-} des termes scalaires $\frac{1}{4}\, a^{\lambda\mu}\, a^{o\mu}$ qui ne dépendent pas de l'orientation ; les termes rectangles -produit d'une partie scalaire par une partie dipolaire- ont une moyenne spatiale nulle. Il ne reste donc à calculer que la moyenne de la partie purement dipolaire :

$$\frac{n_x \hbar^2 \langle \Omega_j^{o\lambda}{}_{dip.} \rangle}{\frac{4}{3} s(s+1)} = \frac{4\pi}{5}\ \hbar^4 \gamma_e^2 \gamma_N^2 \Delta_j^2 \sum_M \frac{\langle T_M^2(\Theta_{o\mu})\, T_M^{2*}(\Theta_{\lambda\mu}) \rangle}{r_{o\mu}^3\ r_{\lambda\mu}^3}$$

Δ_j est le facteur de norme qui apparaît dans (33).

En opérant la rotation R qui fait passer du repère lié à $\vec{H}_o$ à celui lié à la maille, on a :

$$T_M^2(\Theta_{\lambda\mu}) = \sum_{M'} D_{MM'}^2(R)\ T_{M'}^2(\theta_{\lambda\mu})$$

où $D_{MM'}^2(R)$ est l'élément (M,M') de la matrice de rotation $D^2(R)$. On effectue alors une moyenne sur les rotations R ; du fait des relations d'orthogonalité pour les matrices D^2, on obtient :

$$\langle T_M^2(\Theta_{o\mu})\, T_M^{2*}(\Theta_{\lambda\mu}) \rangle = \frac{1}{5} \sum_{M'} T_{M'}^2(\theta_{o\mu})\ T_{M'}^{2*}(\theta_{\lambda\mu}) \qquad (34)$$

C'est l'invariant, c'est-à-dire le produit scalaire des deux tenseurs.

Pour continuer le calcul, nous devrons faire trois approximations. La première consiste à négliger les termes contenant les densités spectrales électroniques de corrélation croisée. Nous désignerons cette approximation par "modèle autoélectronique". Elle pourrait être justifiée à partir des considérations suivantes : les coefficients des fonctions d'autocorrélation Ω_j^{oo} (30) font apparaître des expressions positives $|k_j^{o\mu}|^2$ qui s'ajoutent ; par contre les termes $\Omega_j^{o\lambda}$ ($\lambda \neq 0$) portent une dépendance tensorielle $k_j^{o\mu}(k_j^{\lambda\mu})^*$ et lors de la sommation sur λ (29) les différents termes peuvent se détruire ou du moins apporter une contribution beaucoup plus faible. Dans cette approximation, le produit scalaire (34) devient la norme du tenseur $T^2(\theta_{o\mu})$.

Dans une seconde hypothèse on suppose les noyaux fixes ; notons que cela ne correspond pas à la réalité dans certains de nos échantillons (notamment ceux qui possèdent des groupements méthyles dont les protons échangent leur position).

La dernière approximation consiste à supposer l'électron localisé en un seul point ; signalons que ce modèle s'est avéré insuffisant pour rendre compte des couplages hyperfins dans certains échantillons (6).

En tenant compte de ces deux dernières hypothèses les tenseurs $T_M^2(\theta_{o\mu})$ se réduisent aux fonctions sphériques $Y_M^2(\theta_{o\mu})$ dont la norme est $\frac{5}{4\pi}$. La moyenne de la partie dipolaire s'écrit donc :

$$< \Omega_j^{oo}{}_{dip.} > = \frac{4}{15} s(s+1) \Delta_j^2 \overline{d^2}$$

où $\overline{d^2}$ est le carré moyen de la partie dipolaire du couplage hyperfin exprimé en unité de fréquence :

$$\overline{d^2} = \hbar^2 \gamma_e^2 \gamma_N^2 \frac{1}{n_I} \sum_M \frac{1}{r_{oM}^6}$$

On définit de même :

$$\overline{a^2} = \frac{1}{n_I} \sum_M \frac{(a^{oM})^2}{\hbar^2}$$

Il vient donc :

$$< \Omega_o^{oo} > = \frac{4}{3} s(s+1) \left(\frac{1}{5} \overline{d^2} + \frac{1}{4} \overline{a^2} \right) \quad ; \quad < \Omega_{3-}^{oo} > = \frac{4}{3} s(s+1) \left(\frac{1}{20} \overline{d^2} + \frac{1}{4} \overline{a^2} \right)$$

$$< \Omega_1^{oo} > = < \Omega_2^{oo} > = < \Omega_{3+}^{oo} > = \frac{4}{3} s(s+1) \frac{3}{10} \overline{d^2}$$

et les temps de relaxation dans les poudres $<T_{1z}>$ et $<T_{1\rho}>$ s'écrivent finalement :

$$\left\langle \frac{1}{T_{1z}} \right\rangle = \frac{\pi}{15} s(s+1) \left[6\, \overline{d^2}\, f^z_{oo}(\omega_N) + (14\, \overline{d^2} + 10\, \overline{a^2})\, f^+_{oo}(\omega_e) \right]$$

$$\left\langle \frac{1}{T_{1\rho}} \right\rangle = \frac{\pi}{15} s(s+1) \left[(2\, \overline{d^2} + \frac{5}{2}\, \overline{a^2})\, f^z_{oo}(\omega_1) + 3\, \overline{d^2}\, f^z_{oo}(\omega_N) + (13\, \overline{d^2} + 5\, \overline{a^2})\, f^+_{oo}(\omega_e) \right] \qquad (35)$$

où $\phi^{\alpha}(\omega)$, du fait de l'hypothèse autoélectronique, s'identifie avec la densité spectrale d'autocorrélation $f^{\alpha}_{oo}(\omega)$.

Un calcul de ce genre a été tenté pour le temps de relaxation dipolaire, mais le problème est beaucoup plus complexe, car il intervient quatre tenseurs (tenseurs hyperfins et tenseurs dipolaires nucléaires). Cette tentative n'a pas abouti à des résultats suffisamment simples pour être exploitables.

5.3 - Utilisation des mesures de relaxation nucléaire à la détermination des densités spectrales.

L'idée générale est simple : les couplages hyperfins étant supposés connus, la mesure des trois temps de relaxation T_{1z}, T_{1D} et $T_{1\rho}$, permet de sonder le spectre du mouvement des spins électroniques à des fréquences très différentes : ω_D, ω_1, ω_N et ω_e. Cette méthode constitue un complément et une alternative à celle précédemment proposée : mesure de T_{1z} et expérience de polarisation dynamique (3).

La gamme de fréquences accessible expérimentalement couvre sept ordres de grandeur : avec notre appareillage (voir § III.1), $\nu_N = \frac{\omega_N}{2\pi}$ s'étend (pour le proton) de 4 à 100 MHz, ce qui correspond pour ν_e à la gamme 2,6 - 66 GHz ; la fréquence de Larmor dans un champ tournant de H_1 de 12 G est d'environ 50 KHz (toujours pour le proton) ; la fréquence dipolaire dépend de l'échantillon, mais reste de l'ordre de 10 KHz.

Sur la figure 6, nous avons porté ces fenêtres d'observation et représenté très schématiquement les densités spectrales de différents mouvements. Les plus "lents", comme le processus de création-annihilation des excitons (§ III.3) n'ont d'effet que sur T_{1D} et $T_{1\rho}$, car ils n'ont pratiquement pas de composante spectrale à ω_N. Pour d'autres mouvements, comme le déplacement des excitons on s'attend à une différence de comportement entre T_{1D}, $T_{1\rho}$ d'une part et T_{1z} de l'autre ; une variation de T_{1z} avec la fréquence ω_N doit se produire. Dans le cas des mouvements plus rapides, tel l'échange, les fréquences ω_D, ω_1 et ω_N sont toutes équivalentes à la fréquence nulle. Avec une fréquence d'échange

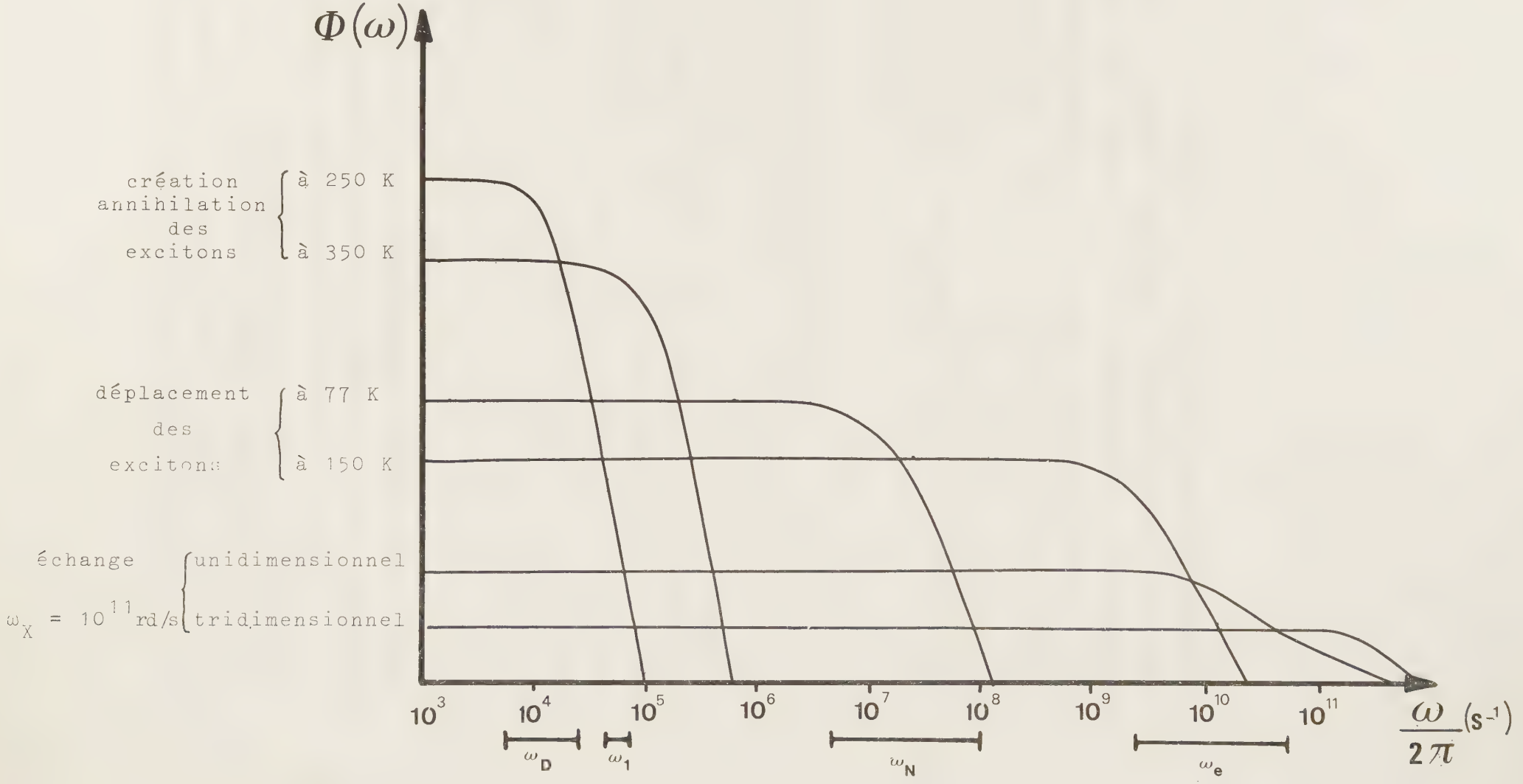


Figure 6 : Allure des spectres de différents types de mouvement.

de l'ordre de 10" s^{-1}, une variation de la densité spectrale à ω_e sera observée dans le cas d'un échange linéaire ; par contre dans le cas d'interactions d'échange tridimensionnelles, on ne peut observer qu'un spectre blanc dans toute notre gamme expérimentale.

Nous avons effectué une étude sur deux composés présentant des chaînes linéaires d'échange : le TANOL et le TMMC (5). Cette étude illustre la pratique de la méthode et son aspect quantitatif. Elle en montre aussi les difficultés et les limites. Parmi les difficultés, signalons la détermination des tenseurs hyperfins. Dans le TANOL par exemple, on doit faire appel à des mesures de RMN à basse température pour évaluer les couplages scalaires (6). L'interprétation de ces expériences est assez délicate et l'incertitude qui en résulte sur les coefficients Ω_j et $\hat{\Omega}_i$ (équ. 30 et 32) limite la précision de la méthode. Dans ces systèmes où le mouvement provient des interactions d'échange les densités spectrales peuvent être calculées, notamment à partir de la méthode de Tahir-Kheli et Mc Fadden (7). On peut donc prévoir une valeur théorique des temps de relaxation à l'aide des formules (31). La comparaison avec les résultats expérimentaux est tout-à-fait favorable et constitue un test expérimental très positif des expressions que nous avons établies.

Dans les chapitres suivants, nous appliquerons cette méthode à l'étude des excitons paramagnétiques dans un sel de tétracyano-quinodiméthane (TCNQ). Dans ce cas, la densité spectrale se déforme avec la température, faisant apparaître plusieurs types de mouvements. Certains interviennent à très basse fréquence. Notons que dans le composé étudié on ne connaît pas les tenseurs hyperfins, ni par conséquent les coefficients Ω_j et $\hat{\Omega}_i$. L'étude restera donc assez qualitative. En fait, nous nous intéresserons surtout à la variation du spectre du mouvement en fonction de la fréquence et de la température.

CHAPITRE II

LE MOUVEMENT DES EXCITONS DANS LES SELS DE TCNQ

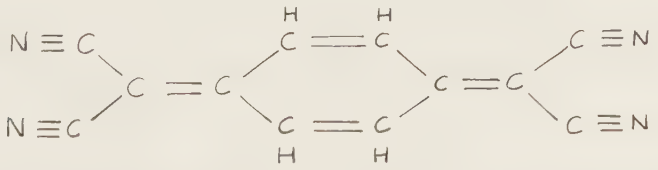
Dans le chapitre III, nous présenterons les résultats de mesures de temps de relaxation nucléaire dans le composé $(\emptyset_3\ As\ CH_3)^+\ (TCNQ)_2^-$. A l'aide des expressions établies dans le chapitre I, nous interpréterons ces résultats en terme de spectre du mouvement d'excitons paramagnétiques. Auparavant, il convient de rappeler quelques notions sur le problème des excitons dans les sels de tétracyanoquino-diméthane (TCNQ).

Depuis la synthèse (1960 [8]) des premiers complexes de transfert de charge obtenus à partir de la molécule de TCNQ, ces composés ont attiré l'attention par leurs propriétés magnétiques et électriques ; de nombreuses études de RPE [9, 10, 11], de susceptibilité magnétique [12], de conductivité [13] leur ont été consacrées. Certains de ces composés présentent une transition de phase [14,17]. Enfin un article récent [15] faisait état de fluctuations supraconductrices à 60K dans deux sels de TCNQ.

Un nombre non moins considérable d'études théoriques ont été inspirées par ces propriétés ; nous ne retiendrons ici que celles qui paraissent les mieux adaptées au cas du composé que nous avons étudié.

1 - PROPRIETES DE $(\emptyset_3\ As\ CH_3)^+\ (TCNQ)_2^-$.

La formule développée de la molécule de tétracyanoquino-diméthane est la suivante :



La présence des groupements nitriles donne à la molécule une forte affinité électronique. Ainsi dans le composé étudié, les molécules de TCNQ s'associent aux cations diamagnétiques triphényl-méthyl-arsonium $(\emptyset_3\ As\ CH_3)^+$

pour former un complexe moléculaire ionique. Deux molécules de TCNQ se partagent l'électron de spin non apparié.

La structure cristallographique précise du composé n'est pas connue. On dispose toutefois de quelques renseignements [9] qui peuvent être confrontés aux résultats concernant d'autres sels de TCNQ dont la structure a été déterminée complètement [16]: les molécules de TCNQ sont planes et s'empilent les unes sur les autres ; les distances interplanaires sont de l'ordre de 3,5 Å. Les cations forment des couches qui séparent les piles de TCNQ les unes des autres. On a donc des chaînes de spins $\frac{1}{2}$ relativement bien isolées. A l'intérieur de ces chaînes le recouvrement des orbitales π des électrons non appariés est à l'origine d'interactions d'échange. On sait enfin qu'il y a deux "supermolécules" $(\phi_3\ As\ CH_3)^+\ (TCNQ)_2^-$ - et par conséquent deux spins $s = \frac{1}{2}$ - par maille élémentaire. Un électron a donc deux voisins non équivalents dans la chaîne ; il en résulte l'existence de deux intégrales d'échange différentes. La figure 7 présente de façon schématique la position des molécules de TCNQ dans une chaîne et l'alternance des interactions d'échange.

Des mesures effectuées par Siemons, Bierstedt et Kepler [13] ont mis en évidence une forte anisotropie de la conductivité ; selon trois directions cristallines, on obtient à 23°C :

$$2.10^{-2} \quad ; \quad 2.10^{-3} \quad ; \quad 1.10^{-5} \quad (\Omega^{-1}\ cm^{-1})$$

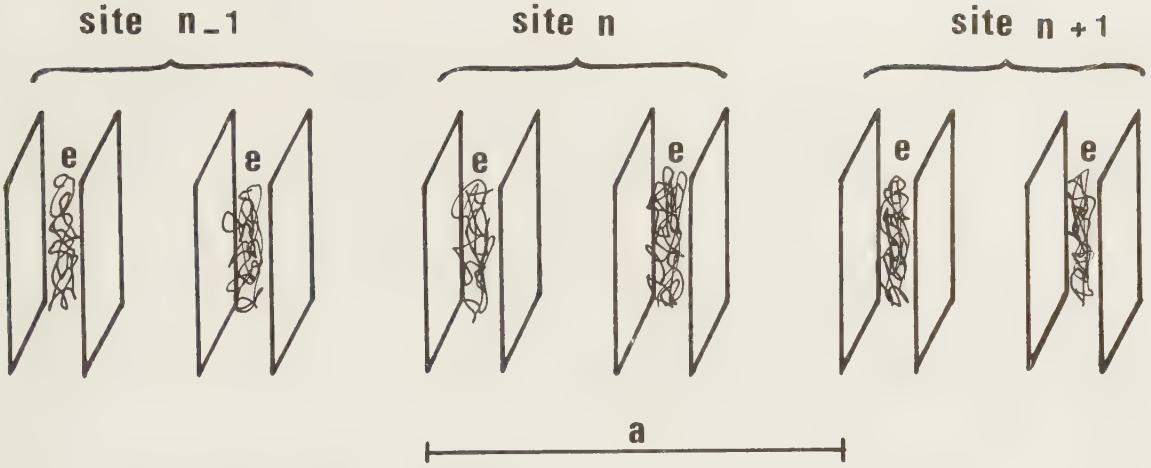
La direction de meilleure conductivité correspond à celle des chaînes de TCNQ. La conductivité est activée thermiquement (ΔE = 0,3 eV). Ces résultats sont compatibles avec un modèle de chaîne alternée : l'alternance est à l'origine du "gap" entre la bande de valence et la bande de conduction thermiquement accessible.

La variation de la susceptibilité avec la température, mesurée également par Kepler [12], peut s'interpréter en première approximation à l'aide d'un modèle d'états triplets excités :

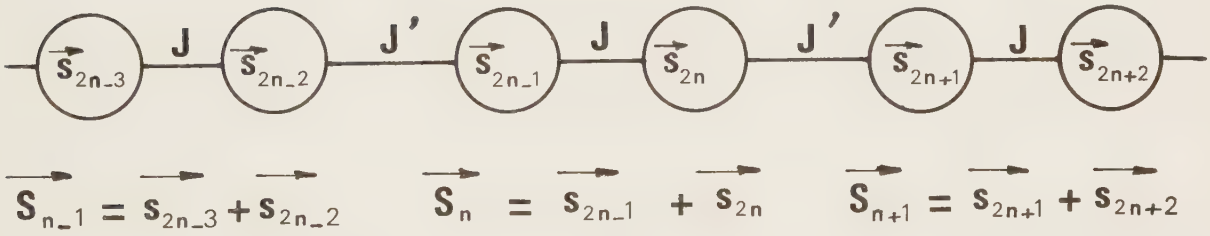
$$\chi = \frac{C}{T}\, c(T)$$

où C est la constante de Curie et c(T) la population de l'état triplet :

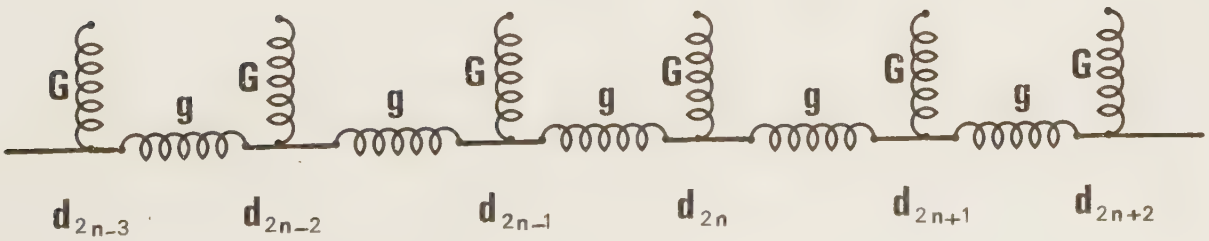
$$c(T) = \frac{1}{1 + \frac{1}{3}\exp\left(\frac{J}{kT}\right)} \qquad (1)$$



a) Disposition des molécules de TCNQ dans une chaîne
a est le paramètre de la maille élémentaire.



b) Interaction d'échange entre les spins.



c) Constantes élastiques couplant les "supermolécules"

Figure 7 : Représentation schématique des chaînes de TCNQ

On doit toutefois admettre que l'écart singulet-triplet J dépend de la température [12, 17] (fig. 8). En utilisant un modèle d'échange linéaire alterné Soos a montré [18] que l'écart singulet-triplet effectif devait diminuer quand la température augmente par suite d'un effet à n corps . Cette théorie ne parvient pas néanmoins à rendre compte de façon quantitative des résultats expérimentaux. L'écart résiduel (fig. 8) pourrait être dû au fait que la dilatation du réseau avec la température diminue l'intégrale d'échange.

2 - LES MOUVEMENTS DES EXCITONS.

Les propriétés structurales et les résultats des mesures de conductivité et de susceptibilité militent donc pour un modèle d'échange linéaire alterné. C'est à partir d'un tel hamiltonien que nous allons étudier les propriétés dynamiques des spins :

$$\mathcal{H}_{exc.} = J \sum_{n=1}^{N} \vec{S}_{2n-1} \cdot \vec{S}_{2n} + J' \sum_{n=1}^{N} \vec{S}_{2n} \cdot \vec{S}_{2n+1} \qquad (2)$$

Les électrons 2n - 1 et 2n forment le site n de spin $\vec{S}_n = \vec{s}_{2n-1} + \vec{s}_{2n}$ (fig. 7b). La première partie de l'hamiltonien (2) correspond à une collection de sites indépendants d'état fondamental diamagnétique (S = 0) et dont l'état excité triplet (S = 1) est thermiquement accessible : J = 720K à T = 200K (fig. 8.). La concentration d'états excités est donnée par la formule (1).

La deuxième partie de l'hamiltonien introduit des interactions entre ces sites isolés. Deux cas peuvent se présenter selon la valeur du paramètre d'alternance $\frac{J'}{J}$ [18, 19]. Pour J' << J, les deux spins de l'état triplet restent voisins et se déplacent ensemble : ils forment un exciton de Frenkel et correspondent à un modèle de bande étroite. Par contre pour J' $\lesssim$ J les deux spins ne sont pas liés : il s'agit d'un exciton de Wannier. A la limite, on retrouve le cas de l'hamiltonien d'échange linéaire pour lequel il n'y a aucune bande interdite entre l'état fondamental et les états excités.

En ce qui concerne le composé $(\emptyset_3\ As\ CH_3)^+\ (TCNQ)_2^-$, l'existence d'une structure fine de la raie RPE (voir §3) montre sans ambiguïté qu'il s'agit d'excitons de Frenkel. Dans ce cas, il est commode de transformer l'hamiltonien (2) en introduisant les opérateurs de création t_n^+ et d'annihilation t_n d'un état excité sur le site n [20]. Les excitons se comportent comme des fermions [21] et sont soumis au principe d'exclusion : il ne peut

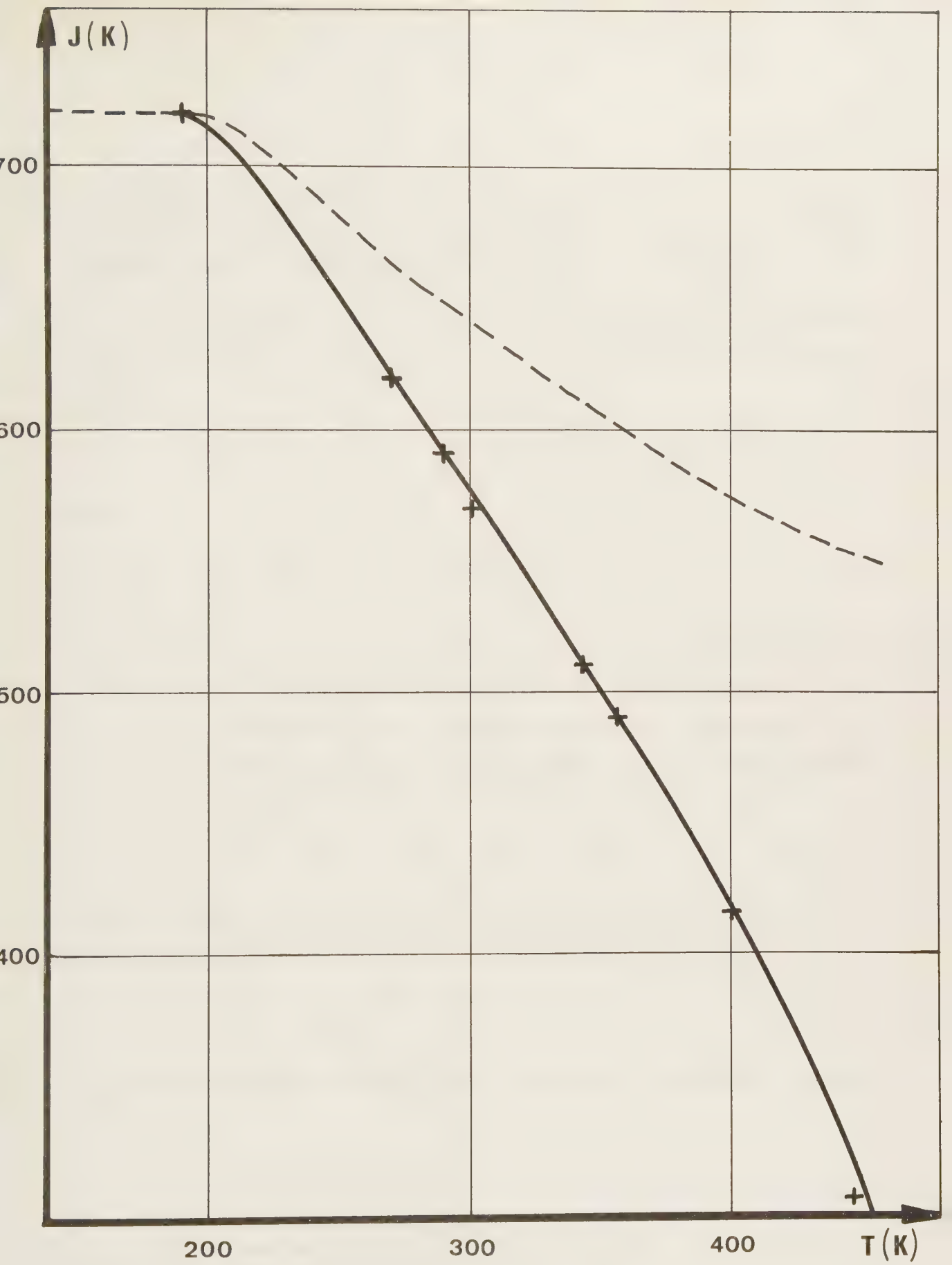


Figure 8 : Variation de l'écart singulet-triplet J avec la température dans $(\emptyset_3 AsCH_3)^+ (TCNQ)_2^-$

En trait plein : variation expérimentale d'après des mesures de susceptibilité [12, 17]

En trait pointillé : Prévision du modèle de chaîne alterné [18]

y avoir plus d'un exciton sur un site n. Toutefois à cause de la dégénérescence de l'état excité, les opérateurs t_n et t_n^+ n'obéissent pas à la classique règle d'anticommutation des fermions (voir annexe I).

La première partie de l'hamiltonien (2) se transforme aisément en faisant apparaître la population $\bar{\omega}_n = t_n^+ t_n$ de l'état triplet au site n ($\bar{\omega}_n$ = 0 ou 1) :

$$\mathcal{H}_{pop.} = J \sum_n \vec{s}_{2n-1} \cdot \vec{s}_{2n} = \frac{J}{2} \sum_n \left(\vec{S}_n^{\,2} - \vec{s}_{2n-1}^{\,2} - \vec{s}_{2n}^{\,2} \right)$$

soit :

$$\mathcal{H}_{pop} = J \sum_n \left(\bar{\omega}_n - \frac{3}{4} \right) \qquad (3)$$

La concentration d'excitons est alors : $c(T) = < \bar{\omega}_n >_T$ où le symbole $<\ >_T$ représente une moyenne statistique et quantique à la température T.

La transformation de la deuxième partie de l'hamiltonien (2) est un peu plus délicate ; elle est effectuée dans l'annexe I. Nous en donnons les résultats ; l'hamiltonien total (2) peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_{exc.} = \mathcal{H}_{pop.} + \mathcal{H}_{tr.} + \mathcal{H}_x + \mathcal{H}_{cr.-ann.} \qquad (4)$$

$\mathcal{H}_{pop}$ est donné par l'expression (3). L'hamiltonien de transfert $\mathcal{H}_{tr}$ correspond au passage d'un état excité d'un site au site voisin :

$$\mathcal{H}_{tr} = -\frac{J'}{4} \sum_n \left(t_n^+ t_{n+1} + t_{n+1}^+ t_n \right) \qquad (5)$$

$\mathcal{H}_x$ est l'hamiltonien d'échange (ou de "collisions") entre deux excitons voisins

$$\mathcal{H}_x = \frac{J'}{4} \sum_n \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1} \qquad (6)$$

L'expression de l'hamiltonien de création et d'annihilation d'excitons $\mathcal{H}_{cr-ann}$ est plus compliquée ; il faut faire intervenir les opérateurs de création et d'annihilation $t_{n,M}^+$ et $t_{n,M}$; ces opérateurs spécifient

la valeur M de la composante S_n^Z (M = 0, ±1) de l'état où l'exciton est créé ou annihilé. Il existe deux processus de création-annihilation ; dans le premier, un état excité est créé (ou annihilé) à côté d'un exciton déjà existant :

$$\mathcal{H}_{cr\,1} = -\frac{J'}{4} \sum_n \sum_M \alpha_M \left(t^+_{n+1,M}\, S_n^{-M} - t_{n,M}\, S^{-M}_{n+1} \right)$$

$$\mathcal{H}_{ann\,1} = \left(\mathcal{H}_{cr.1} \right)^+ \qquad (7)$$

avec : $\alpha_o = 1 \qquad \alpha_1 = -\frac{1}{2} \qquad \alpha_{-1} = +\frac{1}{2}$

Nous avons noté S_n^M (M = 0, ±1) les opérateurs de spin S_n^z, $S_n^{\pm}$.
Dans le second processus, deux excitons voisins sont créés ou annihilés simultanément :

$$\mathcal{H}_{cr.\,2} = -\frac{J'}{4} \sum_n \sum_M t^+_{n,M}\ \ t^+_{n+1,-M}$$

$$\mathcal{H}_{ann.2} = \left(\mathcal{H}_{cr\,2} \right)^+ \qquad (8)$$

Nous remarquons que les hamiltoniens (7) et (8) conservent la composante $S^Z = \sum_n S_n^Z$ du spin total ; dans le premier processus, la création d'un état excité dans l'état |M> s'accompagne du "renversement" du spin de l'état excité voisin ; dans le second, les deux excitons sont créés dans les états de spin |M> et |-M>. Ceci nous amène à donner l'ensemble des règles de commutation qui régissent l'hamiltonien (4) :

- Chacun des hamiltoniens conserve l'énergie Zeeman :

$$\left[\ S^z\ ,\ \begin{cases} \mathcal{H}_{pop} \\ \mathcal{H}_{tr} \\ \mathcal{H}_x \\ \mathcal{H}_{cr.ann.} \end{cases}\ \right] = 0 \qquad (9)$$

- L'hamiltonien de population d'excitons $\mathcal{H}_{pop}$ commute avec le spin individuel $\vec{S}_n$: $[\vec{S}_n^{\,2}, \mathcal{H}_{pop}] = [S_n^Z, \mathcal{H}_{pop}] = 0$

Par contre on a :

$$\left[\ S_n^{\alpha}\ ,\ \begin{cases} \mathcal{H}_{tr} \\ \mathcal{H}_x \\ \mathcal{H}_{cr.-ann.} \end{cases}\ \right] \neq 0 \qquad (10)$$

D'après les relations (9) et (10), les trois hamiltoniens de transfert, d'é-

change et de création-annihilation constituent ce que nous avons appelé au chapitre I des "mouvements" qui modulent le spin individuel $\vec{S}_n$. Comme ils ne commutent pas entre eux, nous devons les considérer globalement et nous noterons :

$$M = \mathcal{H}_{tr} + \mathcal{H}_{x} + \mathcal{H}_{cr\text{-}ann.}$$

On remarque que les deux premiers mouvements conservent le nombre d'excitons ; il n'en va pas de même pour le processus de création-annihilation :

$$[\ \mathcal{H}_{pop}\ ,\ \mathcal{H}_{cr\text{-}ann}\ ] \neq 0$$

L'objectif de notre étude par relaxation nucléaire sera de déterminer les spectres de fréquence de ces différents mouvements. Nous allons montrer maintenant comment l'étude de la raie RPE en fonction de la température apporte également des informations à ce sujet.

3 - LA RAIE RPE.

Plusieurs études ont été consacrées à la résonance paramagnétique des excitons dans $(\emptyset_3\ As\ CH_3)^+\ (TCNQ)_2^-$ [9, 10, 22, 23]. Nous en rapportons ici les résultats.

A basse température (T < 180K) le spectre présente une structure fine qui provient de l'interaction dipolaire entre les deux électrons formant l'exciton. Ceci justifie l'utilisation d'un modèle d'excitons de Frenkel. Le tenseur fin a été déterminé par Chesnut et Phillips [9] ; l'hamiltonien dipolaire au site n peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_{DIP}^{n} = D\,(S_n^z)^2 + E\,[\,(S_n^x)^2 - (S_n^y)^2\,]$$

avec

D = 66,3 G soit 186 MHz

E = 10,5 G soit 29,4 MHz

La figure 9 montre la déformation du spectre RPE avec la température :

- à basse température (T < 180K), les deux raies de structure fine

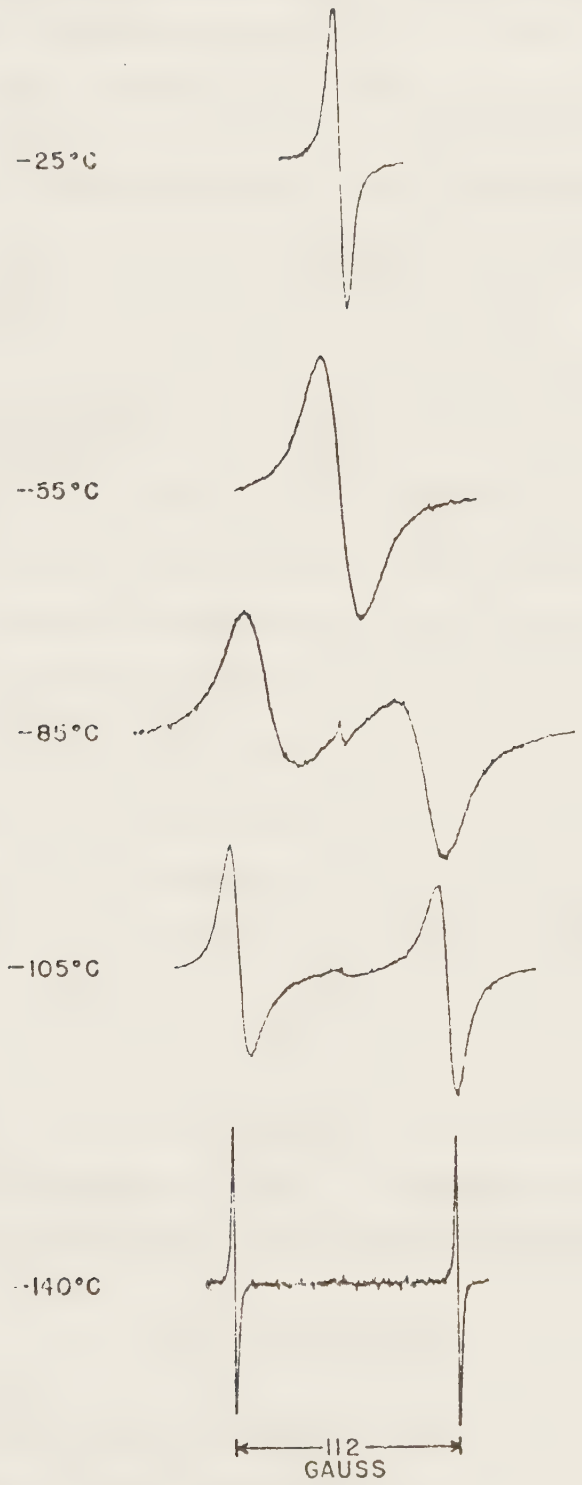


Figure 9 : Evolution du spectre RPE des excitons dans $(\emptyset_3 AsCH_3)^+ (TCNQ)_2^-$ en fonction de la température. D'après Chesnut et Philips [9]

se séparent et deviennent plus étroites à mesure que la température diminue ; à 77K, la largeur de chacune est de 0,5 à 1 G selon l'orientation [22, 23].

- à haute température (T > 180K), la structure fine disparaît. Il ne subsiste qu'une raie centrale qui se rétrécit quand la température s'élève; elle atteint une largeur d'environ 1 G à la température ambiante [9].

Ces résultats peuvent s'interpréter en analysant comment l'échange entre les excitons moyenne l'interaction dipolaire ; lorsqu'un système est capable d'absorber de l'énergie soit à la fréquence ν_1, soit à la fréquence ν_2 (ν_1 et ν_2 correspondent ici aux deux raies de structure fine) et qu'il effectue des passages de l'une à l'autre à un certain rythme (ici la fréquence d'échange ν_x), on peut distinguer deux situations [24, 25, 9] :

- le cas de l'échange faible : $8\nu_x^2 < (\nu_1 - \nu_2)^2$

i) les deux raies d'absorption sont distinctes et distantes de :

$$d = (\nu_1 - \nu_2)^2 - 8\nu_x^2$$

ii) la largeur de chacune d'elles est :

$$\delta = \nu_x \qquad (11)$$

- le cas de l'échange fort : $8\nu_x^2 > (\nu_1 - \nu_2)^2$

i) il n'y a plus qu'une seule raie de largeur :

$$\delta = \frac{2(\nu_1 - \nu_2)^2}{\nu_x} \qquad (12)$$

Jones et Chesnut ont étudié la variation de la largeur de raie δ en fonction de la température [10] ; en utilisant les formules (11) et (12), ils ont montré que la fréquence d'échange est thermiquement activée :

$$\nu_x = \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \qquad (13)$$

Ils obtiennent deux valeurs différentes pour l'énergie d'activation :

- dans la zone d'échange faible : E = 1280 ± 200 K
- dans la zone d'échange fort : E = 1850 ± 100 K

Comment rendre compte de cette variation de ν_x avec la température ? En premier lieu, on peut remarquer que la fréquence d'échange -ou de collisions- des excitons dépend de leur concentration . En traitant l'hamiltonien (4), Lynden-Bell et Mc Connell ont montré [20] qu'on pouvait définir

une fréquence d'échange effectif :

$$\nu_x' = \frac{1}{4} \frac{J'}{h} c(T)$$

qui dépend de la température. A basse température (kT<<J), cette expression devient :

$$\nu_x' = \frac{3}{4} \frac{J'}{h} \exp\left(-\frac{J}{kT}\right) \qquad (14)$$

Les énergies d'activation trouvées expérimentalement restent sensiblement supérieures à la valeur prévue par l'équation (14) : J = 720K. Nordio, Mc Connell et Soos [26] ont proposé d'attribuer la différence à l'énergie d'activation du déplacement des excitons que prévoit la théorie du couplage exciton-phonon (voir § 4).

Nous retiendrons de cette étude une première information sur le spectre du mouvement des excitons : la fréquence caractéristique de l'échange est de l'ordre de l'interaction dipolaire soit 2.10^8 HZ à 180K et varie rapidement avec la température selon la loi (13).

Le spectre RPE fournit également des renseignements sur la fréquence et le mode de déplacement des excitons. Notons tout d'abord que l'hamiltonien de transfert $\mathcal{H}_{tr}$ commute avec l'hamiltonien dipolaire intrasite et par suite ne modifie pas la structure fine. Par contre il moyenne l'interaction hyperfine.

Dans les spectres réalisés à basse température (120 à 77K) [10, 22, 23], la structure hyperfine n'est pas résolue. Chacune des raies de structure fine présente une largeur d'un Gauss environ, alors que l'ordre de grandeur de l'interaction hyperfine a été estimé à 5-7 gauss [23]. On ne peut tenir l'échange responsable de cet effet : à ces températures, l'échange effectif (13) est devenu beaucoup trop faible ; ceci est d'ailleurs confirmé par l'observation d'un écart fin qui ne dépasse pas 5 G dans certaines orientations [9]. C'est donc bien le déplacement des excitons qui moyenne la structure hyperfine.

Soos a étudié cet effet de rétrécissement par le mouvement en tenant compte du caractère unidimensionnel du système [27]. En supposant un

comportement diffusif (voir § 4) du déplacement des excitons, caractérisé par une fréquence de saut ν_j, la fonction de corrélation du mouvement suit pour les temps longs la loi :

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \nu_j t}}$$

Cette décroissance très lente en $t^{-1/2}$ traduit la forte corrélation temporelle du mouvement des excitons dans un système unidimensionnel ; en d'autres termes : tel l'ivrogne sur une route, l'exciton qui se déplace dans une chaîne linéaire de façon aléatoire a de fortes chances de revenir à son point de départ. Dans ces conditions, l'interaction hyperfine serait faiblement moyennée. Cependant, il faut faire intervenir un processus de coupure, caractérisé par une fréquence ν_c. Bien qu'il soit plus lent que le mouvement diffusif ($\nu_c < \nu_j$) ce processus décorrèle de façon plus efficace les spins des excitons. La fonction de corrélation devient :

$$f(t) = \frac{e^{-\nu_c t}}{\sqrt{2\pi \nu_j t}} \qquad (15)$$

En utilisant un formalisme analogue à celui de Kubo et Tomita [28] on obtient alors une raie lorentzienne de largeur $\frac{\nu_K^2}{\sqrt{2\pi \nu_j \nu_c}}$ où ν_K est la largeur hyperfine non moyennée. Cette étude permet de donner une évaluation de la fréquence de saut : $\nu_j \simeq 10^{10}\ s^{-1}$.

Notons que cette estimation a été retrouvée de manière plus directe par des expériences d'effet Overhauser [29] dont nous reparlerons au chapitre III. Nos mesures de relaxation nucléaire permettront également de confirmer et de préciser ces résultats, notamment en ce qui concerne le caractère diffusif du mouvement. Ce caractère provient du couplage exciton-phonon que nous allons étudier maintenant.

4 - LE COUPLAGE EXCITON-PHONON.

Dans les premiers travaux théoriques [20, 30], les excitons étaient représentés par une fonction d'onde délocalisée sur toute la chaîne formée par les molécules de TCNQ. Cependant les résultats de RPE s'interprètent plus facilement en supposant que les excitons se déplacent en sautant d'un site cristallin à un autre et que ce processus est activé thermiquement. Le couplage des excitons avec les phonons permet de rendre compte de ce mode de déplacement.

La résolution [20] de l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{pop} + \mathcal{H}_{tr} = J \sum_{n=1}^{N} t_n^+ t_n - \frac{J'}{4} \sum_{n=1}^{N} (t_n^+ t_{n+1} + t_{n+1}^+ t_n)$$

donne pour états propres de l'exciton j des fonctions de Bloch caractérisées par un vecteur d'onde $k_j = \frac{2\pi}{a} \frac{m_j}{N}$ ($0 < m_j < N$) où a est la distance entre les sites (fig. 7). L'énergie de p excitons ($p = Nc(T)$) sans interaction est :

$$E = p J - \frac{J'}{4} \sum_{j=1}^{p} \cos(k_j a)$$

Le terme $\mathcal{H}_{tr}$ conduit à un mouvement cohérent des excitons dans le cristal. Au contraire la diffusion des excitons par les phonons correspond à une localisation du paquet d'onde associé à l'exciton. A la limite l'exciton est localisé sur un site et se déplace en sautant d'un site à l'autre par un processus activé de marche aléatoire.

L'origine de l'interaction exciton-phonon provient de la variation rapide de l'intégrale d'échange J avec la distance entre les électrons. On peut traiter le problème du couplage exciton-phonon à partir de l'hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{exc} + \mathcal{H}_{ph} + \mathcal{H}_{int} \qquad (16)$$

L'hamiltonien des excitons $\mathcal{H}_{exc}$ est celui des équations (2) et (4). Pour les phonons, Soos et Mc Connell [31] ont utilisé l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{ph} = \sum_{m=1}^{2N} \frac{p_m^2}{2M} + \frac{1}{2} g (\lambda d_m^2 - d_m d_{m+1}) \qquad (17)$$

d_m est l'écart de la supermolécule m par rapport à sa position d'équilibre dans la chaîne ; p_m est le moment conjugué et M la masse de la supermolécule. On définit deux constantes élastiques : g à l'intérieur de la chaîne et G qui lie la supermolécule au reste du réseau (fig. 7). On a : $\lambda = 2 + \frac{G}{g}$. L'hamiltonien d'interaction peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_{n=1}^{N} \bar{\omega}_n \; j \; (d_{2n} - d_{2n-1}) \qquad (18)$$

où $j = -\frac{\partial J}{\partial x}$ traduit la variation de l'intégrale d'échange en fonction de la déformation.

A partir de cet hamiltonien, Soos et Mc Connell prévoient l'existence d'une énergie de piégeage Λ d'un exciton sur un site et une énergie de répulsion V entre excitons voisins. Λ correspond au gain d'énergie réalisé par le système en se déformant localement en présence d'un exciton. Dès lors, comme les excitons se déplacent moins vite que les vibrations du réseau, ils transportent avec eux cette déformation. Le mouvement de saut d'un site à l'autre présente une énergie d'activation $\frac{1}{2}\Lambda + \frac{1}{4}V$. De même les processus de création et d'annihilation sont thermiquement activés ; l'énergie d'activation est $\frac{(J+V)^2}{4\Lambda}$ pour le processus à un exciton, sensiblement le double pour celui à deux excitons. Par contre, l'échange, qui ne modifie pas la répartition des excitons sur les différents sites, ne dépend pas de l'interaction exciton-phonon.

On peut retrouver l'ensemble de ces résultats en utilisant le formalisme plus élégant des excitons "habillés" développé indépendamment par Fischer et Rice [32] et Grover et Silbey [33]. Il faut pour cela transformer les hamiltoniens (17) et (18) en introduisant les opérateurs de création b_q^+ et d'annihilation b_q des phonons. Il vient :

$$\mathcal{H}_{ph} = \sum_q \hbar\omega_q \, b_q \, b_q^+ \qquad (19)$$

avec $\omega_q = \sqrt{\frac{g}{M}\left[\lambda - 2\cos\left(\frac{1}{2}qa\right)\right]}$

et $q = \frac{\pi m}{Na}$; m prend les valeurs $0, \pm 1, \ldots, \pm N - 1, N$;

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{n=1}^{N} \sum_q g_q \, e^{-iqna} \, \bar{\omega}_n \, (b_q + b_{-q}^+) \qquad (20)$$

où

$$g_q = j\sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_q}} \left(1 - e^{iqa/2}\right)$$

On applique ensuite sur l'hamiltonien total (16) la transformation unitaire :

$$\widetilde{\mathcal{H}} = e^{T} \, \mathcal{H} \, e^{-T} \qquad (21)$$

où

$$T = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{n=1}^{N} \sum_{q} \frac{g_q}{\hbar\omega_q} e^{-iqna} \bar{\omega}_n \left(b_{-q}^{+} - b_q\right)$$

Comme T commute avec $\bar{\omega}_n$ et $\vec{S}_n$, les hamiltoniens de population $\mathcal{H}_{pop}$ (3) et d'échange $\mathcal{H}_x$ (6) restent inchangés. En utilisant les relations de commutation $[\bar{\omega}_n, t_n] = -t_n$ et $[\bar{\omega}_n, t_{nM}] = - t_{nM}$ on montre que les hamiltoniens de transfert $\mathcal{H}_{tr}$ (5) et de création-annihilation $\mathcal{H}_{cr-ann}$ (7 et 8) gardent la même forme qu'avant la transformation ; les opérateurs t_n et t_{nM} (et leurs conjugués) sont simplement remplacés par $\tilde{t}_n = t_n B_n$ et $\tilde{t}_{nM} = t_{nM} B_n$ (et les opérateurs conjugués correspondants). On a défini :

$$B_n = \exp\left\{-\frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{q} \frac{g_q}{\hbar\omega_q} e^{-iqna} \left(b_{-q}^{+} - b_q\right)\right\}$$

B_n et B_n^{+} sont des opérateurs qui agissent dans l'espace des phonons et ont pour effet de déplacer la coordonnée normale réduite de chaque mode q d'une quantité $\frac{g_q}{\hbar\omega_q}$. Ceci traduit le fait que l'exciton transporte avec lui la déformation du cristal et justifie l'appellation d'excitons habillés.

On transforme de même les hamiltoniens de phonons $\mathcal{H}_{ph}$ (19) et d'interaction $\mathcal{H}_{int}$ (20) en utilisant la relation de commutation des opérateurs de phonons : $[b_q, b_{q'}^{+}] = \delta_{qq'}$. La transformation T a été choisie de façon à éliminer le terme d'interaction exciton-phonon ; on obtient :

$$\tilde{\mathcal{H}}_{ph} + \tilde{\mathcal{H}}_{int} = \mathcal{H}_{ph} - \frac{1}{2N} \sum_{n,n'} \sum_{q} \frac{|g_q|^2}{\hbar\omega_q} \bar{\omega}_n \bar{\omega}_{n'} e^{iq(n'-n)a}$$

Le second terme se sépare en deux parties. L'énergie de piégeage correspond au cas n = n' :

$$\Lambda = \frac{1}{2N} \sum_{q} \frac{|g_q|^2}{\hbar\omega_q}$$

Les termes $n \neq n'$ donnent lieu à une interaction entre excitons :

$$V_{n,n'} = - \frac{1}{2N} \sum_{q} \frac{|g_q|^2}{\hbar\omega_q} e^{iq(n'-n)a}$$

Finalement l'hamiltonien complet (12) s'écrit :

$$\mathcal{H} = (J - \Lambda) \sum_n \bar{\omega}_n + \widetilde{\mathcal{H}}_{tr} + \mathcal{H}_x + \widetilde{\mathcal{H}}_{cr\text{-}ann.} + \sum_{n,n'} V_{n,n'} \bar{\omega}_n \bar{\omega}_{n'} + \mathcal{H}_{ph}$$

On obtient ainsi un écart singulet-triplet effectif : $J_o = J - \Lambda$. Il est également possible de définir un hamiltonien effectif des excitons à une température T en prenant la valeur moyenne des opérateurs de phonons à cette température :

$$\mathcal{H}_{eff} = < \mathcal{H} >_{\text{phonons à T}}$$

Cela revient à renormaliser le paramètre J' des hamiltoniens de transfert et de création annihilation en la remplaçant par :

$$J'_{eff} = J' < B_n^+ B_{n+1} >_T$$

Le calcul donne :

$$J'_{eff} = J' \exp\left\{ -\frac{1}{2N} \sum_q \frac{|g_q|^2}{(\hbar\omega_q)^2} (1 - \cos(qa)) \coth\left(\frac{\hbar\omega_q}{2kT}\right) \right\}$$

J'_{eff} peut être nettement plus faible que J' et il diminue quand la température augmente.

Ces calculs montrent de quelle manière, il est possible de traîter le couplage exciton-phonon et quels effets on doit en attendre (renormalisation des paramètres, dépendance en T, mouvements activés). Toutefois là encore, la comparaison des prévisions théoriques avec l'expérience reste qualitative et il est fort difficile d'évaluer quantitativement des paramètres comme l'énergie de piégeage ou le coefficient J'_{eff}.

5 - CONCLUSION : FONCTIONS DE CORRELATION DES EXCITONS.

Les études théoriques et expérimentales que nous avons rapportées permettent de préciser la position du problème des excitons et nous guideront dans l'interprétation des mesures de relaxation nucléaire dans $(\emptyset_3 \text{ As } CH_3)^+ (TCNQ)_2^-$. Résumons les principaux résultats acquis.

La concentration d'excitons paramagnétiques dépend de la température selon la loi :

$$c(T) = \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{J_o(T)}{kT}\right)}$$

Le nouveau paramètre $J_o(T)$ tient compte du couplage avec les phonons. Sa variation en fonction de la température a été déterminée expérimentalement (fig. 8) et peut être interprétée en terme d'effet à n corps et de dilatation du réseau. Pour fixer les idées nous donnons dans le tableau I les concentrations à différentes températures :

T (K)	77	100	143	180	250	400
c(T)	$1/3800$	$1/430$	$1/52$	$1/18$	$1/6$	$1/2$

Tableau I

Les excitons sont soumis à trois types de mouvements dont la fréquence et l'importance relative varient fortement avec la température.

L'échange dépend de façon prépondérante de la concentration, car il suppose la collision de deux excitons. La fréquence d'échange est de l'ordre de l'interaction dipolaire soit 2.10^8 s^{-1} à 180K et devient beaucoup plus grande à température plus élevée.

A basse température, le mouvement du déplacement devient prédominant ; plus précisément la fréquence de saut est très supérieure à la fréquence d'échange : $\nu_j >> \nu_x$. L'effet de moyenne de l'interaction hyperfine impose une borne inférieure à la fréquence de saut : $\nu_j > 10^7$ s^{-1}. Des expériences de polarisation dynamique réalisées dans notre groupe [29] ont montré qu'en réalité le spectre de fréquence du mouvement de déplacement s'étend au moins jusqu'à 10^{10} s^{-1}. Ce résultat est en accord

avec une évaluation obtenue à partir du spectre RPE [27] en supposant que le mouvement des excitons est diffusif, c'est-à-dire que les excitons se déplacent selon un processus de marche aléatoire. On sait que dans un système unidimensionnel, un tel comportement se traduit par une persistance des fonctions de corrélation aux temps longs. Cet aspect rend particulièrement intéressantes les mesures de relaxation nucléaire qui permettent de sonder le spectre du mouvement à très basse fréquence.

Quant au processus de création-annihilation, on en sait fort peu de choses. Du fait du couplage avec les phonons, il est vraisemblable qu'il soit thermiquement activé. Intuitivement, on prévoit que sa fréquence, qui correspond à l'inverse du temps de vie des excitons est assez faible. Nous disposons d'un seul renseignement quantitatif : à basse température ($T < 180K$), la fréquence de ce processus est certainement inférieure à l'interaction dipolaire ($2.10^8\ s^{-1}$) ; si tel n'était pas le cas, on observerait un effet de moyenne de la structure fine.

Nous avons montré au paragraphe 2 que ces différents mouvements modulent le spin $\vec{S}_n$. Nous pouvons donc définir des fonctions de corrélation des spins des excitons. Toutefois, l'hypothèse des hautes températures que l'on avait posée dans les développements du chapitre premier n'est pas réalisée pour l'hamiltonien de population d'excitons $\mathcal{H}_{pop}$. Il faut donc modifier légèrement le calcul qui permet d'obtenir l'expression générale des constantes d'évolution (I.6). Fort heureusement, $\mathcal{H}_{pop}$ commute avec tous les hamiltoniens du problème, sauf $\mathcal{H}_{cr-ann}$. Dans tous les cas où l'on peut négliger le processus de création et d'annihilation, il est possible de développer l'opérateur densité sous la forme :

$$\rho = \frac{\exp(-\sigma_0 \mathcal{H}_{pop}) \left\{ 1 - \alpha_e Z_e - \beta_e M - \alpha_N Z_N - \beta_N D_N \right\}}{Tr \left\{ \exp(-\sigma_0 \mathcal{H}_{pop} - \alpha_e Z_e - \beta_e M - \alpha_N Z_N - \beta_N D_N) \right\}}$$

On effectue alors le même calcul de perturbation que dans la référence [1]. On calcule ensuite les constantes d'évolution des réservoirs nucléaires comme au chapitre I. Les résultats restent très voisins. Cependant les fonctions de corrélation non normées (analogues à celles définies en

(I.13)) s'écrivent maintenant :

$$F_{on}^{\alpha}(t) = Tr_s \left\{ e^{-\sigma_o \mathcal{H}_{pop}} \; e^{iMt/\hbar} \; S_o^{\alpha} \; e^{-iMt/\hbar} \; S_n^{\alpha *} \right\}$$

D'autre part, au dénominateur des constantes d'évolution, $Tr_s \{1\}$ est remplacé par $Tr_s \{e^{-\sigma_o \mathcal{H}_{pop}}\}$.

Définissons la fonction de corrélation normée du mouvement des excitons :

$$f_{on}^{\alpha}(t) = \frac{Tr_s \left\{ e^{-\sigma_o \mathcal{H}_{pop}} \; e^{\frac{iMt}{\hbar}} \; S_o^{\alpha} \; e^{-\frac{iMt}{\hbar}} \; S_n^{\alpha *} \right\}}{Tr \left\{ e^{-\sigma_o \mathcal{H}_{pop}} \; S_o^{\alpha} \; S_o^{\alpha *} \right\}} \qquad (22)$$

Les constantes d'évolution calculées au chapitre I s'expriment désormais à l'aide de cette nouvelle fonction de corrélation. On peut en effet écrire :

$$\frac{F_{on}^{\alpha}(t)}{Tr_s \left\{ e^{-\sigma_o \mathcal{H}_{pop}} \right\}} = \frac{Tr_s \left\{ e^{-\sigma_o \mathcal{H}_{pop}} \; S_o^{\alpha} \; S_o^{\alpha *} \right\}}{Tr_s \left\{ e^{-\sigma_o \mathcal{H}_{pop}} \right\}} \; f_{on}^{\alpha}(t)$$

$$= \frac{\varepsilon_{\alpha}}{3} \; S(S+1) \; c(T) \; f_{on}^{\alpha}(t)$$

ε_{α} est le coefficient de norme : $\varepsilon_Z = 1$; $\varepsilon_+ = 2$. S = 1 pour des excitons triplets.

Dans le cas des excitons, les expressions des temps de relaxation (I.31) se trouvent donc légèrement modifiées :

- les densités spectrales sont définies comme les transformées de Fourier des nouvelles fonctions de corrélation (22) ;

- on doit multiplier l'expression de la probabilité de relaxation par la concentration d'excitons c(T).

Il est clair que les fonctions de corrélation des excitons et leurs transformées de Fourier dépendent de la température. Non seulement $\sigma_o = \frac{1}{kT}$ intervient explicitement dans l'expression (22), mais les mouve-

ments des excitons sont représentés par des hamiltoniens effectifs qui dépendent de T. Nous nous proposons donc d'étudier la variation en fonction de la fréquence et de la température des vecteurs densité spectrale $\emptyset(\omega, T)$ dont les composantes sont les transformées de Fourier des fonctions de corrélation (22) (voir équ. I 30 bis).

Avant de terminer ce chapitre, soulignons une difficulté théorique qui provient de la non commutation des hamiltoniens qui composent le mouvement total M :

$$M = \mathcal{H}_{tr} + \mathcal{H}_{x} + \mathcal{H}_{cr.-ann.}$$

En toute rigueur, il n'est pas possible de découpler les différents types de mouvements ; les informations obtenues par relaxation nucléaire concernent le spectre $\emptyset(\omega, T)$ du mouvement total. Cependant on peut se placer dans des conditions expérimentales telles que l'un des mouvements apporte une contribution prépondérante au spectre global. Nous admettrons qu'il est possible d'isoler de cette manière les caractéristiques de chaque mouvement particulier :

- à basse température, nous supposerons que l'échange est négligeable devant le mouvement de transfert et nous considérons que $\emptyset(\omega, T)$ traduit essentiellement le spectre de $\mathcal{H}_{tr}$; l'échange sera envisagé comme une perturbation.

$$\Phi(\omega, T) \longrightarrow \Phi_{tr}(\omega, T)$$

- à haute température, nous ferons l'approximation inverse :

$$\Phi(\omega, T) \longrightarrow \Phi_{x}(\omega, T)$$

- en ce qui concerne le processus de création-annihilation nous verrons qu'il se traduit par des particularités du spectre $\emptyset(\omega, T)$ à très basse fréquence. Nous isolerons ces composantes et nous considérerons qu'elles constituent le spectre de $\mathcal{H}_{cr-ann}$

$$\Phi(\omega, T) \longrightarrow \Phi_{cr.-ann.}(\omega, T)$$

Ceci revient à admettre que les spectres des différents mouve-

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

Ce dernier chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux. Nous avons effectué des mesures des temps de relaxation T_{1Z}, $T_{1\rho}$ et T_{1D} des protons dans le composé $(\Phi_3\ As\ CH_3)^+\ (TCNQ)_2^-$ en fonction de la température. La discussion des différents mécanismes possibles de relaxation montre que les excitons jouent un rôle prépondérant dans la relaxation nucléaire. Dès lors, il est possible d'extraire de nos résultats des informations sur les trois mouvements définis au chapitre précédent échange, déplacement et création-annihilation des excitons. Pour compléter cette étude nous ferons appel à des expériences de RMN aux mesures de relaxation électronique effectuées par Jones [34], ainsi qu'à des résultats de polarisation dynamique obtenus dans notre groupe par Marticorena et Nechtschein [29].

1 - APPAREILLAGE ET METHODE DE MESURE

Les temps de relaxation sont mesurés à l'aide d'un spectromètre à impulsions Brucker B-Kr 321 s. Le schéma de l'appareil est donné sur la figure 10.

La partie émettrice comprend les éléments suivants :

- un synthétiseur de fréquence, piloté par quartz, délivre un train d'onde continu de fréquence $\omega_N/2\pi$ réglable entre 5 et 100 MHz. L'onde radiofréquence est envoyée dans deux voies d'émission I et II d'une part, et dans un canal de référence d'autre part.

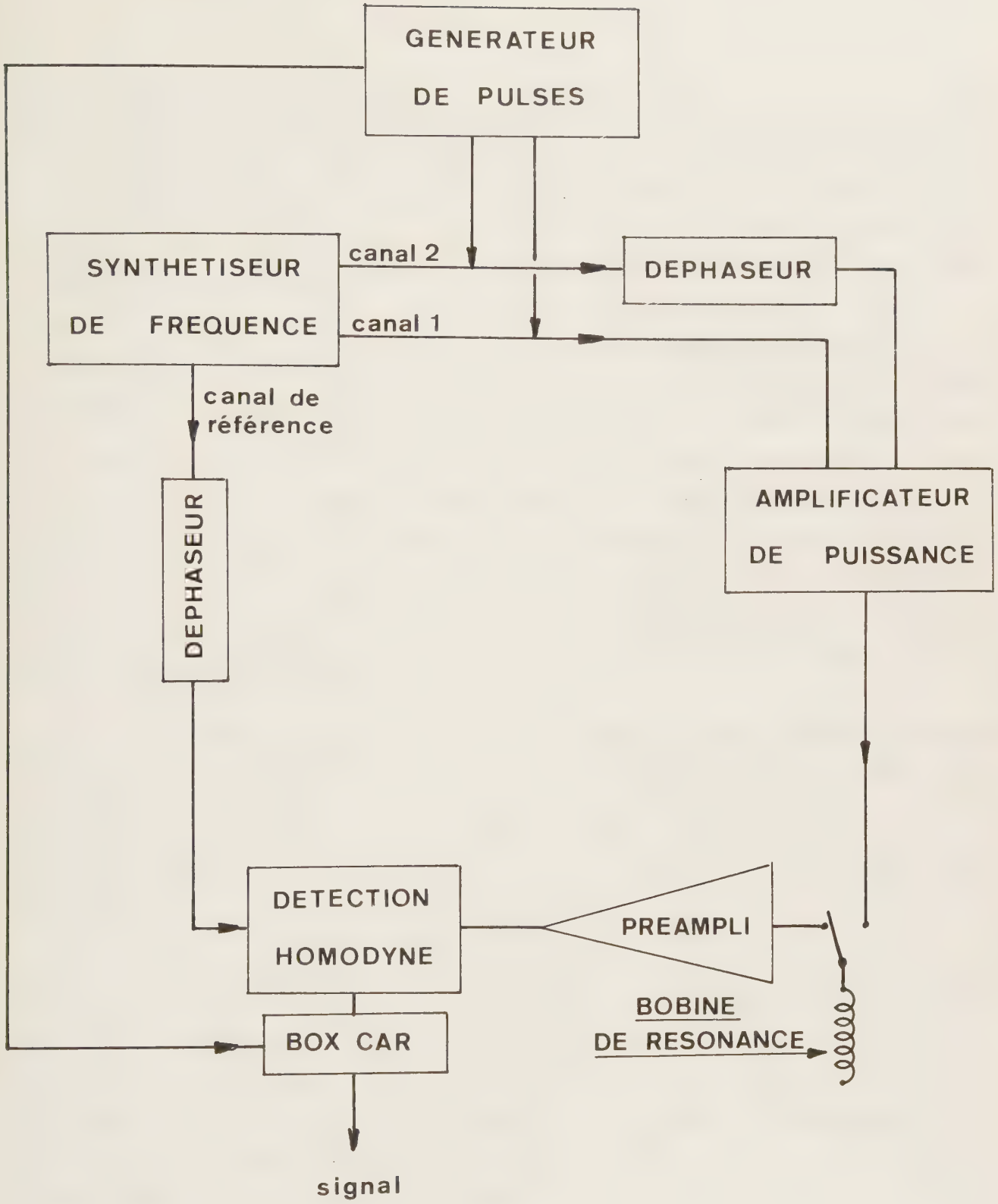


Figure 10 : Schéma de fonctionnement du spectromètre à impulsions Brucker B - Kr 321 s

- un générateur de pulses commande des circuits-portes qui permettent de hacher l'onde radiofréquence en impulsions dans chacune des voies I et II. Il est possible de commander deux impulsions successives dans la voie II. Ce générateur de pulses permet de régler la durée et l'écart des impulsions, ainsi que la fréquence de répétition de la séquence.
- deux déphaseurs sont placés, l'un sur le canal de référence, l'autre sur la voie I ; on peut ainsi ajuster de manière indépendante le déphasage des voies I et II par rapport à l'onde de référence.
- un amplificateur de puissance termine la chaîne émettrice avant la bobine de résonance. L'amplitude H_1 du champ radiofréquence délivré dans la bobine dépend de la fréquence ω_N. Dans nos expériences H_1 était de l'ordre de 12G, ce qui correspond à une fréquence $\omega_1/2\pi$ = 50 kHz pour les protons. Notons que la puissance radiofréquence disponible diminue considérablement lorsque la durée des impulsions dépasse 10 à 15 ms.

La partie réceptrice est constituée par une détection homodyne et un box-car. La détection homodyne permet d'obtenir le signe de l'aimantation. Le box-car accumule les signaux pendant plusieurs séquences afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. L'ouverture de la fenêtre de lecture du box-car est commandée par le générateur de pulses.

Le temps de relaxation Zeeman T_{1Z} est mesuré à l'aide d'une séquence de deux impulsions (fig. 11a). La première de durée $\tau = \pi/\omega_1$ correspond à une demi-période de Larmor dans le champ tournant ; elle a donc pour effet de retourner l'aimantation dans le champ statique. Pendant un temps t, on laisse l'aimantation revenir vers sa valeur d'équilibre M_o. Le retour à l'équilibre s'effectue avec une constante de temps T_{1Z} :

$$M_z(t) = M_o \left(1 - 2\, e^{-t/T_{1z}}\right)$$

La seconde impulsion de durée $\tau = \pi/2\omega_1$ permet de lire la valeur de $M_z(t)$; elle projette l'aimantation dans le plan de la bobine où l'on détecte le signal de précession libre. Le signal obtenu est maximum lorsque l'impulsion de lecture est en quadrature avec

la phase de référence de la détection synchrone [35] ; sur la figure 9, nous avons supposé que cette phase de référence correspond à l'axe OX du référentiel tournant. La mesure de M_o et de $M_Z(t)$ pour différents retards t permet d'obtenir T_{1Z}.

Pour $T_{1\rho}$ nous utilisons la séquence représentée sur la figure 11b. Une impulsion de $\pi/2$ (c'est-à-dire de durée $\pi/2\omega_1$) selon OY projette l'aimantation selon l'axe OX du référentiel tournant On applique immédiatement après un champ radiofréquence selon OX. Les spins se trouvent "verrouillés" dans le référentiel tournant et l'aimantation décroît selon la loi :

$$M_\rho(t) = M_o \, e^{-t/T_{1\rho}}$$

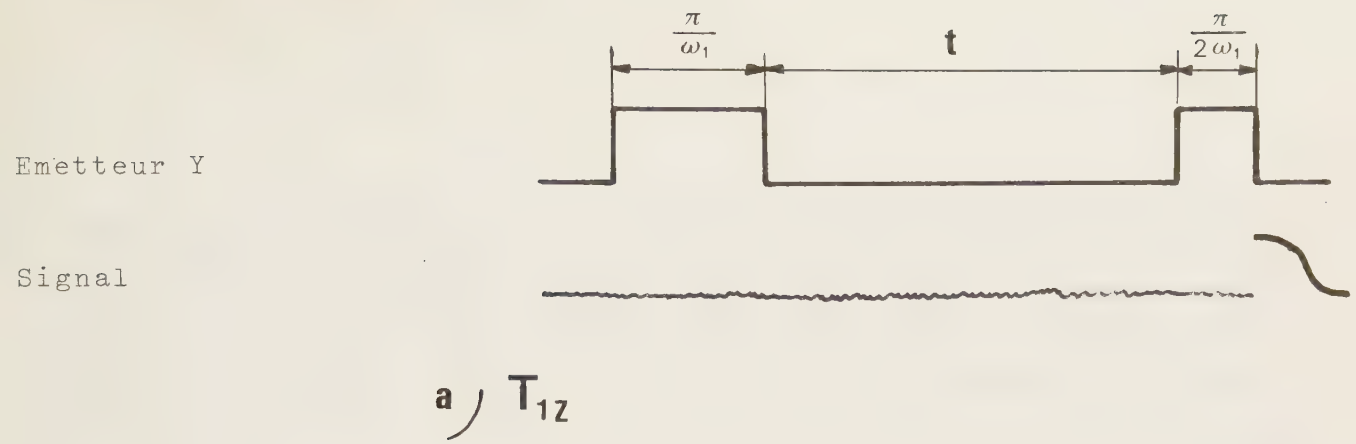
On mesure $M_\rho(t)$ à la fin de l'impulsion de verrouillage dont on fait varier la durée t.

Pour la mesure de T_{1D}, nous utilisons la méthode de Jeener [36] ; la séquence d'impulsions est représentée sur la figure 11c. Il est beaucoup moins facile de s'en faire une représentation imagée. On se contentera des résultats du calcul de l'évolution du système de spins soumis à ces impulsions successives [35]. Les deux premiers pulses, séparés par un temps de l'ordre du temps de relaxation spin-spin T_2, sont en quadrature. Nous utilisons les deux canaux d'émission I et II. Ces deux pulses ont pour rôle de "préparer le système de spins" en transférant l'ordre Zeeman dans le réservoir dipolaire, car le signal dipolaire naturel est inobservable. Le paramètre de température dipolaire - et par conséquent l'aimantation se trouvent multipliés par un facteur de l'ordre de ω_N/ω_D. On observe ensuite le retour de l'aimantation vers sa valeur d'équilibre, que l'on peut considérer comme nulle :

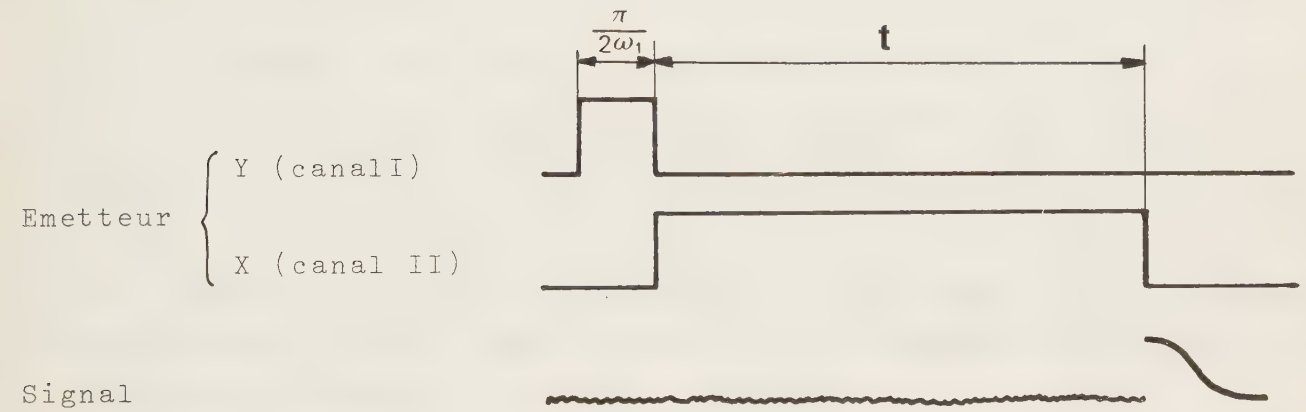
$$M_D(t) = M_D(0) \, e^{-t/T_{1D}}$$

L'aimantation dipolaire $M_D(t)$ est lue à l'aide d'un pulse de $\pi/4$ appliqué selon OX.

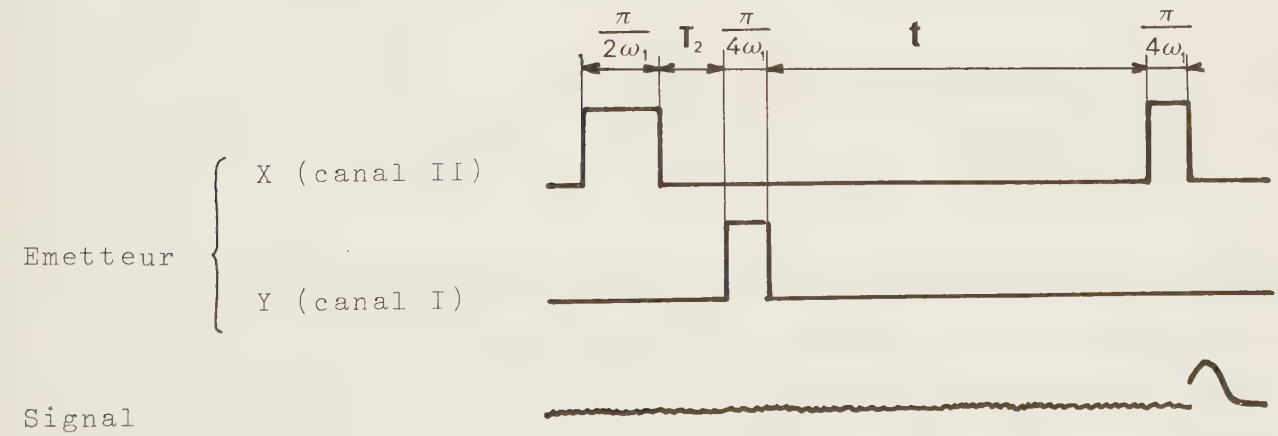
La théorie prévoit que le signal dipolaire obtenu par cette méthode est environ la moitié du signal Zeeman ; en pratique, il est nettement plus faible. Ceci est dû notamment au fait que le champ radiofréquence $H_1 = \omega_1/\gamma_N$ n'est pas très grand devant le



a) T_{1Z}



b) $T_{1\rho}$



c) T_{1D}

Figure 11 : Séquences de pulses pour la mesure de T_{1Z}, $T_{1\rho}$ et T_{1D}. Les axes X et Y sont définis dans le référentiel tournant. X correspond à la phase de l'onde de référence.

champ local $H_D = \omega_D/\gamma_N$; il en résulte que le transfert énergétique du réservoir Zeeman au réservoir dipolaire n'est pas complet. De plus, le réglage du déphasage est assez délicat et exige une fréquence de résonance très bien ajustée, ce qui nécessite une bonne stabilité du champ statique. En l'absence des deux premiers pulses de préparation, il reste souvent un signal résiduel, ce qui accroît l'incertitude de définition du signal dipolaire. La mesure de T_{1D} est donc assez délicate et moins précise que celles de T_{1Z} et $T_{1\rho}$.

Il semble donc que $T_{1\rho}$ soit mieux adapté pour sonder le spectre à basse fréquence puisque son expression théorique est plus simple et que la mise en oeuvre expérimentale est plus facile. Cependant, la mesure de $T_{1\rho}$ nécessite la présence d'un champ radiofréquence pendant une durée au moins égale à $T_{1\rho}$. Elle est donc limitée à des temps de relaxation relativement courts. Dans le cas du spectromètre que nous utilisons, on ne peut pas mesurer de valeurs de $T_{1\rho}$ supérieures à une dizaine de millisecondes.

Une unité de température variable Brucker B - ST/100/700 permet d'obtenir une température régulée à 1K près entre 100 et 700K. Elle utilise un flux d'azote gazeux qui est d'abord refroidi dans l'azote liquide, puis traverse une résistance chauffante de régulation. Nous limitons nos mesures à 224°C, température de fusion de $(\Phi_3 AsCH_3)^+ (TCNQ)_2^-$ [8].

Nos expériences ont été réalisées sur des échantillons polycristallins fournis par Dr. L.R. Melby de la compagnie Du Pont de Nemours.

2 - RESULTATS ET DISCUSSION DES DIFFERENTS MECANISMES DE RELAXATION

Nous avons mesuré les temps de relaxation des protons en fonction de la température dans un échantillon polycristallin de $(\Phi_3 AsCH_3)^+ (TCNQ)_2^-$. Le temps de relaxation Zeeman T_{1Z} a été mesuré à différentes fréquences : $\omega_N/2\pi$ = 6,6, 13, 34 et 54 MHz. $T_{1\rho}$ a été mesuré à $\omega_N/2\pi$ = 34 MHz et T_{1D} à 54 MHz. Ces mesures ont été effectuées d'une part à la température de l'azote liquide (77K) et d'autre part de façon continue entre 100 et 400K.

L'ensemble de ces résultats est présenté sur la figure 12. Nous avons porté les probabilités de relaxation en échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température. Dans ces coordonnées les processus activés sont représentés par des droites dont la pente est l'énergie d'activation.

L'examen de la figure 12 fait apparaître les points caractéristiques suivants :

- les valeurs des temps de relaxation mesurés s'étendent de 1 ms à quelques secondes.

- à la température ambiante, $T_{1\rho}$ et T_{1D} présentent une variation brutale en forme de "double pic". La probabilité de relaxation dipolaire se trouve multipliée par un facteur dix.

- entre 110 et 250 K, T_{1Z}, $T_{1\rho}$ et T_{1D} varient parallèlement en fonction de la température. Les probabilités de relaxation augmentent légèrement quand la température s'élève.

- en dessous de 110 K, T_{1Z} d'une part, T_{1D} et $T_{1\rho}$ d'autre part semblent avoir des variations en sens inverse en fonction de T : tandis que la relaxation Zeeman continue à diminer, les probabilités de relaxation dipolaire et dans le référentiel tournant augmentent quand la température décroît.

Il s'agit d'expliquer ces résultats. Trois mécanismes de relaxation peuvent être envisagés pour rendre compte des ordres de grandeur des temps de relaxation mesurés :

- la modulation du champ hyperfin par le mouvement des excitons ; nous comprenons ici l'ensemble des mouvements décrits dans le chapitre précédent.

- la relaxation due aux impuretés paramagnétiques fixes.

- la modulation du champ dipolaire nucléaire par les mouvements moléculaires, notamment la rotation des groupements méthyles des cations $(\phi_3\ As\ CH_3)^+$.

Nous allons envisager successivement ces trois mécanismes.

L'observation du spectre RPE à basse température montre que la concentration en impuretés paramagnétiques fixes est assez élevée : au spectre des excitons dont la structure fine est résolue en deux raies au-dessous de T = 180 K (fig. 9), se superpose une raie centrée à g = 2. L'intensité de cette raie suit la loi de Curie : elle augmente quand la température décroît tandis

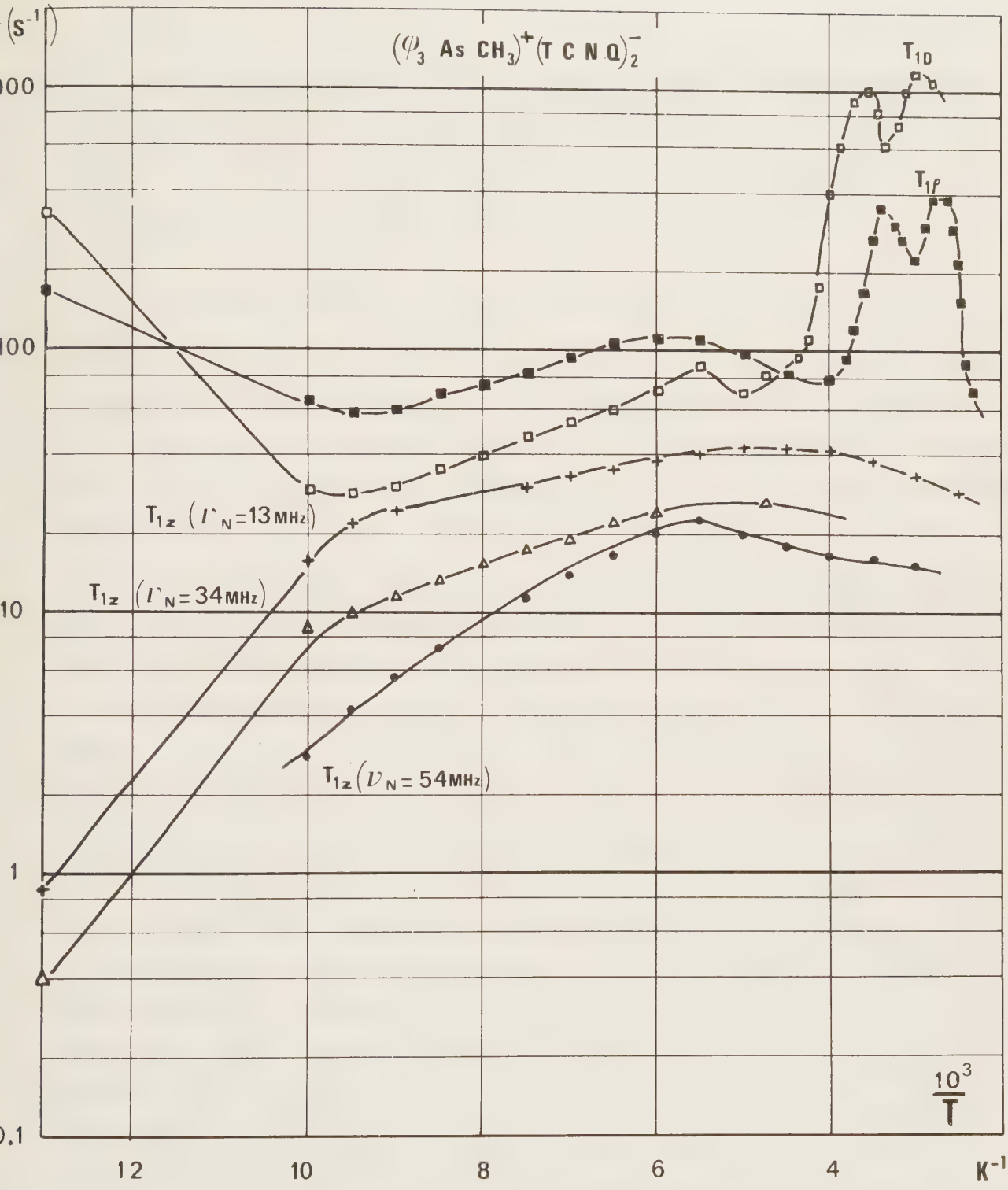


Figure 12 : Probabilité de relaxation des protons en fonction de l'inverse de la température dans $(\emptyset_3 AsCH_3)^+ (TCNQ)_2^-$

que l'intensité des raies des excitons diminue (avec la concentration d'excitons c(T)). A 77°K, le spectre des impuretés est plus intense que celui des excitons. Ceci fournit un ordre de grandeur de la concentration d'impuretés : $c \simeq 10^{-3}$. Il est possible que ces impuretés proviennent de défauts de structure cristalline qui isolent des anions $(TCNQ)^-$ ou $(TCNQ)_2^-$.

Toutefois, tant que la concentration d'excitons n'est pas beaucoup plus faible que celle des impuretés fixes, la relaxation par le mouvement des excitons reste nettement plus efficace que celle due aux impuretés paramagnétiques : en effet les excitons sont mobiles, tandis que la relaxation par les impuretés fixes requiert un processus de diffusion de spins nucléaires beaucoup plus lent. On peut donc négliger ce mécanisme de relaxation sauf peut-être à 77 K.

Kawamori a mesuré (1967 (37)) le temps de relaxation Zeeman des protons dans le sel $(\phi_3\ P\ CH_3)^+\ (TCNQ)_2^-$ qui ne diffère de notre composé que par la présence d'un atome de phosphore au lieu de l'atome d'arsenic. Cet auteur avait attribué la relaxation au mouvement de rotation des groupements méthyles. Nyberg, Chesnut et Crist (1969 (38)) concluent au contraire que la relaxation nucléaire de différents sels de TCNQ dont $(\phi_3\ As\ CH_3)^+\ (TCNQ)_2^-$ et $(\phi_3\ P\ CH_3)^+\ (TCNQ)_2^-$ est induite par le mouvement des excitons. Nous partageons cette opinion. Lorsque la relaxation est due à un mouvement moléculaire, la variation de T_{1D} et de T_{1Z} en fonction de la température présente une allure très caractéristique (voir référence (4)) qui n'apparaît pas sur la figure 12. En ce qui concerne le double pic de $1/T_{1D}$ et $1/T_{1\rho}$ à la température ambiante, nous montrerons au paragraphe 3 à l'aide d'expériences de RMN qu'il ne peut s'agir de l'effet d'un mouvement moléculaire. Dans la zone 100 à 250 K, l'énergie d'activation observée sur la figure 12 est beaucoup plus faible que celles qui sont usuelles pour les mouvements de rotation des groupements méthyles. Pour la partie basse température (T < 100 K) nous serons moins catégoriques ; nos résultats devront être complétés par des points expérimentaux intermédiaires et par des mesures de largeur de raie RMN.

L'observation d'un effet Overhauser important au cours d'expériences de polarisation dynamique (29) confirme le rôle des excitons dans la relaxation nucléaire. Ceci exige en effet que le facteur de fuite, qui correspond à la relaxation vers d'autres systèmes que les réservoirs électroniques soit faible.

Nous allons donc essayer d'interpréter l'ensemble des résultats de la figure 12 en terme de spectre du mouvement des excitons. Rappelons les expressions condensées (I.31) des temps de relaxation, compte-tenu des remarques du paragraphe II.5 :

$$\frac{1}{2\pi T_{1z}} = c(T)\left[\frac{1}{2}\Omega_1 \Phi^z(\omega_N,T) + (\Omega_{3-} + \Omega_{3+})\,\Phi^+(\omega_e,T)\right]$$

$$\frac{1}{2\pi T_{1\rho}} = \frac{1}{2}c(T)\left[\frac{1}{2}\Omega_0 \Phi^z(\omega_1,T) + \frac{1}{2}\Omega_1 \Phi^z(\omega_N,T) + (\Omega_2 + \Omega_{3-} + \Omega_{3+})\,\Phi^+(\omega_e,T)\right] \qquad (1)$$

$$\frac{1}{2\pi T_{1D}} = 3\,c(T)\left[\frac{1}{2}\hat{\Omega}_0 \Phi^z(\omega_D,T) + \frac{1}{2}\hat{\Omega}_1 \Phi^z(\omega_N,T) + (\hat{\Omega}_2 + \hat{\Omega}_{3-} + \hat{\Omega}_{3+})\,\Phi^+(\omega_e,T)\right]$$

La maille élémentaire du composé étudié contient deux "supermolécules" $(\phi_3 As\ CH_3)^+$ $(TCNQ)_2^-$. Il y a donc 52 protons à considérer. On ne connaît pas leurs tenseurs hyperfins, ni par conséquent les coefficients Ω_i et $\hat{\Omega}_j$. Nous ne pourrons donc déduire des mesures des temps de relaxation les valeurs absolues des densités spectrales $\phi(\omega,T)$.

Il est cependant possible de donner un ordre de grandeur des coefficients Ω_i et $\hat{\Omega}_j$, en utilisant la valeur du couplage hyperfin des protons dans le TCNQ en solution : 1,4 G [9]. Comme l'électron est délocalisé sur deux molécules de TCNQ dans le composé que nous étudions nous devons prendre la moitié de cette valeur. Ce couplage représente uniquement la partie scalaire de l'interaction hyperfine. Nous admettons cependant qu'il fournit un ordre de grandeur correct de la partie dipolaire. Nous pouvons donc évaluer : $\Omega \simeq 10^{14}(rd/sec)^2$. Al'aide des équations (1), on peut déduire de cette évaluation et des mesures de temps de relaxation un ordre de grandeur des densités spectrales ; ceci peut se révéler utile pour vérifier la vraisemblance de nos conclusions.

Mais c'est surtout la variation du spectre en fonction de la température et de la fréquence qui présente un intérêt dans le cas des excitons. Nous disposons de résultats dans une large gamme de température et de fréquence. Ainsi le double pic de T_{1D} et $T_{1\rho}$ au voisinage de la température ambiante, traduit-il l'existence d'un mouvement lent, possédant des composantes spectrales à ω_D et ω_1, mais non à ω_N. Au paragraphe 3, nous attribuerons cet effet au processus de création-annihilation des excitons. La partie basse température ($T < 200$ K) est le domaine où prédomine le mouvement de déplacement : nous

analyserons l'effet de ce mouvement sur la relaxation nucléaire au paragraphe 4. Enfin l'échange sera étudié au paragraphe 5 à l'aide de résultats de mesures de relaxation électronique (34) et d'expériences de polarisation dynamique (29)

3 - LE PROCESSUS DE CREATION-ANNIHILATION DES EXCITONS (39).

La variation rapide de T_{1D} et $T_{1\rho}$ autour de la température ambiante (fig. 12 et 13) met en évidence l'existence d'un mouvement lent fortement activé. En effet ce mouvement n'a aucun effet sur T_{1Z} et ne possède donc pas de composantes spectrales à ω_N. Pour préciser ce résultat nous avons mesuré la largeur de raie des protons en fonction de la température. L'expérience a été effectuée à l'aide d'un spectromètre Varian à bobines croisées à la fréquence $\frac{\omega_N}{2\pi}$ = 8 MHz. Nous donnons sur la figure 13 la variation de la largeur pic-pic ΔH de la dérivée de la raie d'absorption. Quand la température augmente, on observe d'abord un élargissement de la raie puis un retrécissement. Ce résultat est assez surprenant.

On remarque sur la figure 13 que la variation de T_{1D} et celle de ΔH sont concomitantes, tandis que le pic de $T_{1\rho}$ est légèrement décalé vers les hautes températures. Ces résultats s'expliquent de la manière suivante : dans le cas d'un mouvement activé de temps de corrélation $\tau(T) = \tau_o \exp \frac{u}{kT}$. Le maximum de relaxation intervient à la température θ pour laquelle le temps de corrélation est égal à l'inverse de la fréquence d'observation ω_{obs}.

$$\tau_o \exp \frac{u}{k\theta} = \frac{1}{\omega_{obs}} \qquad (2)$$

La fréquence de Larmor dans le champ tournant est de 50 kHz. On peut estimer la fréquence dipolaire à l'aide des mesures de largeur de raie ; si l'on suppose la raie gaussienne, on montre que :

$$\nu_D = \frac{\omega_D}{2\pi} = \frac{1}{4\pi\sqrt{3}} \gamma_N \Delta H$$

ce qui conduit pour ΔH = 3 G (fig. 13) à $\nu_D \simeq$ 4 kHz. Ceci justifie que le maximum de relaxation se produise à une température plus élevée pour $T_{1\rho}$ que

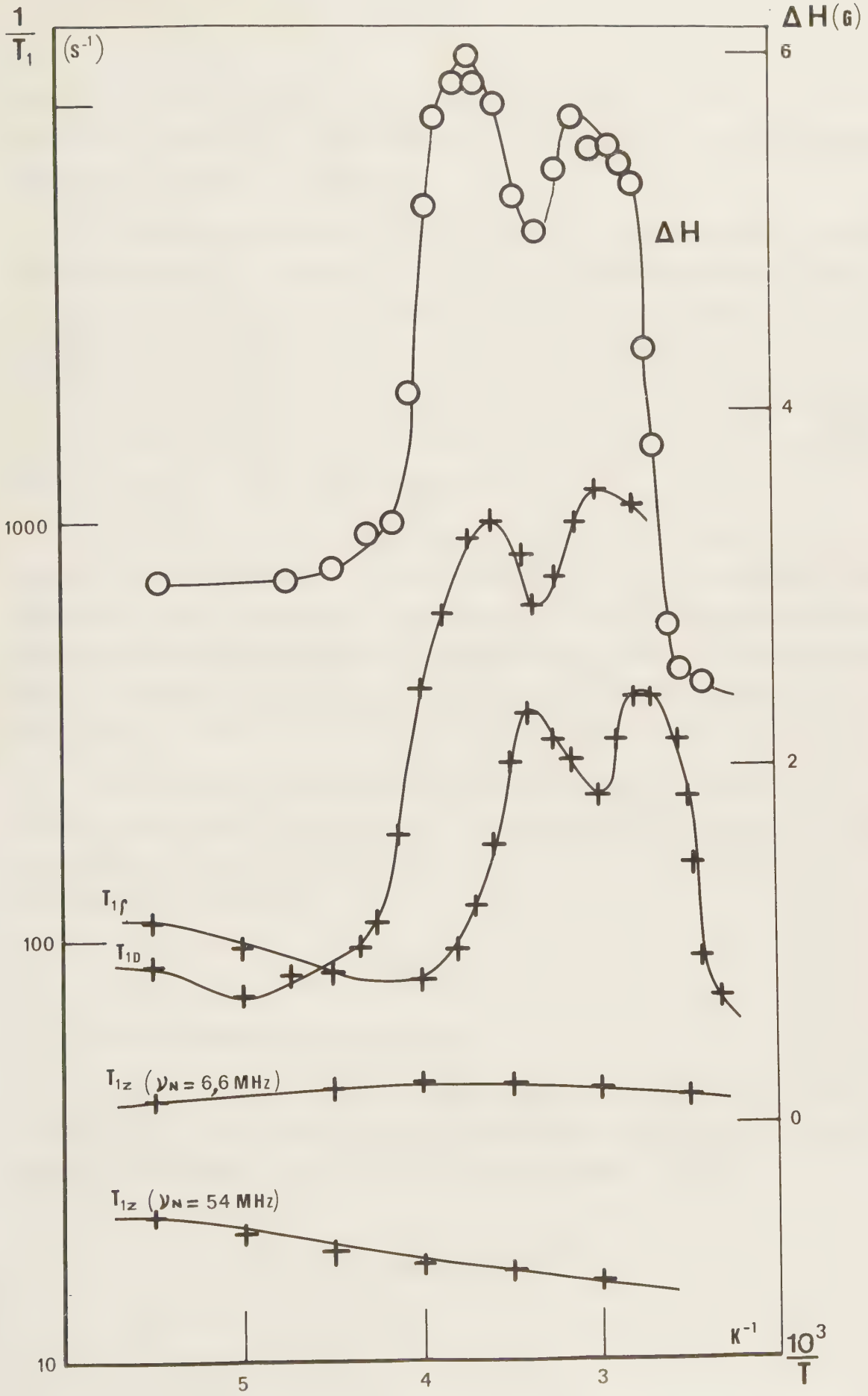


Figure 13 : Relaxation nucléaire et largeur de raie RMN des protons à haute température (T > 200 K) dans $(\phi\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-})^+ (TCNQ)^-$

pour T_{1D}. D'autre part la largeur de raie est sensible, comme T_{1D}, aux mouvements à la fréquence ω_D, ce qui explique le parallèlisme des variations de $1/T_{1D}$ et de ΔH avec la température.

La variation enforme de V de T_{1D} et de $T_{1\rho}$ suggère l'effet d'un mouvement moléculaire, par exemple la rotation des groupements méthyles. Mais la variation de largeur de raie n'autorise pas cette interprétation. L'effet attendu d'un tel mouvement serait un simple retrécissement de la raie : à basse température on doit observer la largeur de raie du réseau rigide ; puis, lorsque le temps de corrélation devient plus court que le temps de relaxation spin-spin, l'interaction dipolaire entre les protons soumis au mouvement se trouve moyennée et la raie est retrécie.

Nous proposons donc d'attribuer cette variation inhabituelle de la largeur de raie -ainsi que les variations de T_{1D} et $T_{1\rho}$- aux excitons. Plus précisément, nous pensons qu'il est possible de relier les pics observés au processus de création-annihilation des excitons ; nous montrerons en effet dans les paragraphes suivants que les autres mouvements (échange et déplacement) présentent des composantes spectrales à des fréquence beaucoup plus élevées.

Une première conséquence de cette hypothèse est l'évaluation de la durée de vie τ des excitons. Ce temps de vie est également le temps de corrélation du mouvement de création-annihilation. La relation (2) permet donc d'évaluer, à la température ambiante :

$$\tau \simeq \frac{1}{\omega_{obs}} \simeq 10^{-4}\ s$$

Cet ordre de grandeur est raisonnable.

Afin de poursuivre l'analyse des résultats expérimentaux, adoptons pour la fonction de corrélation de création-annihilation une forme exponentielle, et faisons l'hypothèse d'une durée de vie thermiquement activée :

$$\Phi_{cr.-ann}(t, T) = e^{-\frac{t}{\tau(T)}} \qquad (3)$$

La densité spectrale est alors une lorentzienne :

$$\phi_{cr.ann.}(\omega, T) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \qquad (3 \text{ bis})$$

A une fréquence fixe ω_i (ici $\omega_i = \omega_D$ ou ω_1), on distingue deux comportements limites de $\phi_{cr.-ann.}(\omega, T)$:

- à basse température ($T << \theta_i$) : $\tau >> \frac{1}{\omega_1}$

$$\phi_{cr.ann.} = \frac{1}{\pi \omega_i^2 \tau} = \frac{1}{\pi \omega_i^2 \tau_o} \exp - \frac{u}{kT}$$

- à haute température ($T >> \theta_i$) : $\tau << \frac{1}{\omega_i}$

$$\phi_{cr.ann} = \frac{\tau}{\pi} = \frac{\tau_o}{\pi} \exp \frac{u}{kT}$$

Ceci doit se traduire dans les coordonnées de la figure 13 par une variation en V inversé des temps de relaxation, chaque branche du V ayant pour pente $\frac{u}{k}$.

Le résultat obtenu expérimentalement est en fait plus complexe : il s'agit non d'une courbe en V, mais d'une courbe en W (fig. 13). On remarque que les énergies d'activation de chaque branche ne sont pas identiques ; on obtient $\frac{u_1}{k}$ = 3800 ± 300 K pour la branche basse température et $\frac{u_2}{k}$ = 7200 ± 1000 K pour la branche haute température. On a donc $u_2 = 2u_1$. Il est dès lors très tentant d'attribuer ce double pic aux deux processus de création-annihilation que nous avons introduit au chapitre précédent (§ II.2). Rappelons que le premier processus crée (ou annihile) <u>un</u> exciton près d'un exciton déjà existant tandis que le second crée (ou annihile) <u>deux</u> excitons sur des sites adjacents. De plus on se souvient que la théorie du couplage exciton-phonon proposée par Soos et Mc Connell(§ II.4) prévoyait que les probabilités de création-annihilation étaient thermiquement activées, avec une énergie d'activation double pour le processus à deux excitons.

Il reste à rendre compte de la variation de la largeur de raie nucléaire (fig. 13). L'élargissement observé est d'environ 3 Gauss. Nous admettons qu'il y a deux contributions indépendantes au second moment de la raie nucléaire :

- la contribution dipolaire nucléaire qui est à l'origine de la largeur ΔH_1 = 3 G observée de chaque côté du pic.

- la contribution hyperfine que nous supposons responsable de l'élargissement ΔH_2. Si la forme de raie restait la même au cours de l'élargissement -ce qui n'est pas le cas- nous aurions : $\Delta H_2 = \sqrt{\Delta H - \Delta H_1} = 5$ G. Ceci fournit un ordre de grandeur de l'élargissement dont il faut rendre compte.

A partir de ces hypothèses nous allons essayer de retrouver à la fois la variation de la largeur de raie en fonction de la température (élargissement, puis retrécissement) et l'ordre de grandeur de l'élargissement observé.

Pour calculer la contribution hyperfine à la largeur de raie, nous utilisons le formalisme développé par Kubo et Tomita pour le spectre RPE (28). La forme de raie est la transformée de Fourier du signal de précession libre :

$$G_x(t) = \frac{Tr\{I^+(t)\ I^-\}}{Tr\{I^+ I^-\}} \qquad (4)$$

L'équation d'évolution du spin nucléaire total est :

$$i\hbar \frac{d I^+(t)}{dt} = [I^+(t), \mathcal{H}] \qquad (5)$$

Comme nous ne considérons pas la contribution dipolaire, l'hamiltonien se réduit à :

$$\mathcal{H} = Z_e + M + Z_N + K$$

Les définitions sont les mêmes que celles du paragraphe I.1. M est l'ensemble des mouvements des excitons; il comprend un mouvement lent, le processus de création-annihilation, et les mouvements rapides d'échange et de transfert.

Nous définissons la représentation interaction par :

$$I^+(t) = e^{\frac{i(Z_e + M + Z_N)t}{\hbar}} \widetilde{I^+(t)}\ e^{-\frac{i(Z_e + M + Z_N)t}{\hbar}}$$

Dans cette représentation l'équation d'évolution (5) s'écrit :

$$i\hbar \frac{d\widetilde{I^+(t)}}{dt} = \left[\widetilde{I^+(t)}, \widetilde{K(t)} \right] \tag{6}$$

où

$$\widetilde{K(t)} = e^{-\frac{i(Z_e + M + Z_N)t}{\hbar}} K \, e^{\frac{i(Z_e + M + Z_N)t}{\hbar}} \tag{7}$$

L'équation (6) s'intègre par interactions successives jusqu'au second ordre :

$$\widetilde{I^+(t)} = I^+ + \frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt' \, [I^+, \widetilde{K}(t')]$$

$$+ \frac{1}{(i\hbar)^2}\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \, [[I^+, \widetilde{K(t'')}], \widetilde{K(t')}] \tag{8}$$

La modulation de l'interaction hyperfine K par Z_e et Z_N (7) fait apparaître des facteurs $e^{i\omega_e t}$ et $e^{i\omega_N t}$; il interviendra donc dans l'équation (8) les composantes spectrales du mouvement à ω_e et ω_N. Mais nous ne nous intéressons pour l'étude de la largeur de raie qu'aux composantes à basses fréquences ($\simeq \omega_D$) ; nous ne considèrerons donc que la partie $K_o = 2 \sum_{\lambda M} k_o^{\lambda M} \, s_\lambda^z \, i_M^z$ (I.3) de l'interaction hyperfine, qui commute avec Z_e et Z_N. On développe l'expression (8). Tous calculs faits, le signal de précession libre (4), s'écrit :

$$G_x(t) = e^{i\omega_N t} \left[1 - \sum_\lambda c(T) \, \Omega_o^{o\lambda} \, J_{o\lambda}^z(t) \right] \tag{9}$$

$\Omega_o^{o\lambda}$ est le même coefficient que celui qui intervient dans les expressions des temps de relaxation (équ. I.30):

$$\Omega_o^{o\lambda} = \frac{4}{3} S(S+1) \frac{1}{n_x} \sum_M \frac{k_o^{oM} (k_o^{\lambda M})^*}{\hbar^2}$$

$J_{o\lambda}^z(t)$ est l'intégrale définie par :

$$J_{o\lambda}^z(t) = \int_0^t dt' \, (t - t') \, f_{o\lambda}^z(t') \tag{10}$$

où $f^z_{o\lambda}(t')$ est la fonction de corrélation du mouvement des excitons définie en (II.22). L'expression (9) s'interprête habituellement comme le début du développement d'une fonction exponentielle ; la forme de raie centrée devient donc la transformée de Fourier de :

$$G_x'(t) = \exp\left\{ - \sum_{\lambda} c(\tau)\, \Omega_o^{o\lambda}\, J^z_{o\lambda}(t) \right\} \qquad (11)$$

A ce stade du calcul, nous devons adopter une forme explicite des fonctions de corrélations afin de pouvoir évaluer $J^z_{o\lambda}(t)$ (10), et de parvenir à une expression de la forme de raie qui permettra une confrontation avec les résultats expérimentaux. Nous bâtissons les fonctions de corrélation à partir des considérations suivantes :

- nous supposons que les fonctions de corrélation -et par conséquent les spectres de fréquence- peuvent s'écrire comme la somme des contributions des mouvements lents (création-annihilation) et des mouvements rapides (échange et transfert).

- nous savons que la fonction de corrélation du mouvement <u>total</u> est normée : $f^z_{oo}(t=0) = 1$.

- nous adoptons pour la fonction d'auto-corrélation du mouvement de création-annihilation la forme exponentielle (3).

Nous écrirons donc la fonction d'auto-corrélation du mouvement total :

$$f^z_{oo}(t) = (1-\varepsilon)\, f_1(t) + \varepsilon\, e^{-t/\tau(T)} \qquad (12)$$

$f_1(t)$ traduit les mouvements rapides d'échange et de transfert : c'est une fonction qui vaut 1 à l'origine et devient négligeable pour des temps supérieurs aux inverses des fréquences de saut ν_j et d'échange ν_x (soit $t \simeq 10^{-10}$s). ε assure la norme de la fonction de corrélation.

Nous complétons la détermination de la fonction de corrélation (12) en estimant l'ordre de grandeur de ε à partir de données expérimentales. On peut en effet évaluer ε à l'aide de la valeur de $T_{1\rho}$ à la température du maximum de relaxation. Notons cette température θ_ρ. Avec nos hypothèses la densité spectrale du mouvement de création-annihilation est une lorentzienne (équ. 3 bis).

Sa valeur pour $T = \theta_\rho$ est :

$$\Phi_{cr.-ann}\ (\omega_1, \theta_\rho) = \frac{1}{2\pi\omega_1}$$

En négligeant les composantes spectrales à ω_N et ω_e, la probabilité de relaxation dans le référentiel tournant s'écrit pour $T = \theta_\rho$:

$$\frac{1}{T_{1\rho}}\Big)_{T=\theta_\rho} \simeq \frac{\pi}{2}\, c(\theta_\rho)\ \ \Omega_o^{oo}\left[(1-\varepsilon)\, f_1(\omega=0) + \frac{\varepsilon}{2\pi\omega_1}\right] \qquad (13)$$

$f_1(\omega = 0)$ est la transformée de Fourier à fréquence nulle de la fonction de corrélation des mouvements rapides.

Nous n'avons écrit dans l'expression (13) que le terme d'autocorrélation, car nous cherchons uniquement une évaluation d'ordre de grandeur. Par ailleurs, nous savons que seuls les mouvements rapides influencent le temps de relaxation T_{1Z}. Du fait que la relaxation Zeeman est d'un ordre de grandeur de moins rapide que la relaxation dans le référentiel tournant, on peut conclure que :

$$(1-\varepsilon)\, f_1(\omega=0) \ll \frac{\varepsilon}{2\pi\omega_1}$$

L'équation (13) permet alors d'évaluer :

$$\varepsilon\,\Omega_o^{oo} \simeq 4\,\omega_1\ \frac{1}{c(\theta_\rho)}\ \ \frac{1}{T_{1\rho}}\Big)_{T=\theta_\rho} = 3.10^9\ (rd/s)^2 \qquad (14)$$

Dans le paragraphe 2, nous avons donné un ordre de grandeur de Ω à partir du couplage hyperfin du TCNQ en solution : $\Omega \simeq 10^{14}(rd/s)^2$. Nous avons donc : $\varepsilon \simeq 3.10^{-5}$. ε représente la part relative du mouvement de création-annihilation dans le spectre total.

Calculons maintenant l'intégrale $J^z_{oo}(t)$ (10) à partir de la forme (12) de la fonction d'autocorrélation :

$$J^z_{oo}(t) = (1-\varepsilon)\int_o^t (t-t')\, f_1(t')\, dt' + \varepsilon\int_o^t (t-t')\, e^{-t'/\tau}\, dt'$$

On s'intéresse à la valeur de l'intégrale pour des temps de l'ordre de l'inverse de la largeur de raie nucléaire ($t \simeq \frac{1}{\omega_n} \simeq 10^{-4}$s). On peut donc faire pour le premier terme les mêmes approximations que dans le calcul de Kubo et Tomita :

- on néglige t' devant t

- on fait tendre la borne supérieure vers l'infini .

Il vient donc :

$$J^{z}_{oo}(t) = (1-\varepsilon)\,\pi\, t\, f_1(\omega=0) + \varepsilon\, t\,\tau + \varepsilon\,\tau^2\left(e^{-\frac{t}{\tau}} - 1\right) \qquad (15)$$

Pour la raison déjà invoquée à propos de $T_{1\rho}$, le premier terme est négligeable : l'échange et le déplacement des excitons sont trop rapides pour influencer la raie RMN. Pour le terme provenant du mouvement de création-annihilation, nous pouvons envisager deux approximations :

- $\tau \ll t \simeq \frac{1}{\omega_D}$; ceci correspond à la zone haute température : $T > \theta_D$, en notant θ_D la température du maximum de relaxation dipolaire (et de ΔH). Dans cette zone on obtient d'après (11) et (15) :

$$G'_x(t) = \exp\left[-\left(\varepsilon\,\Omega^{oo}_{o}\, c(\tau)\,\tau(T)\right) t\right]$$

La raie est donc lorentzienne ; sa largeur $\varepsilon\Omega^{\infty}_{o} c(T)\tau(T)$ diminue rapidement avec $\tau(T) = \tau_o \exp\frac{u}{kT}$ quand la température augmente.

- $\tau \gg t \simeq \frac{1}{\omega_D}$ soit $T < \theta_D$

Dans la zone basse température on obtient une raie gaussienne :

$$G'_x(t) = \exp\left[-\frac{\varepsilon\,\Omega^{oo}_{o}\, c(T)\, t^2}{2}\right]$$

dont la largeur $\sqrt{\varepsilon\Omega^{\infty}_{o} C(t)}$ diminue lentement (comme $\sqrt{c(t)}$ avec la température. Nous pouvons estimer l'ordre de grandeur de l'élargissement à l'aide de l'évaluation (14). Pour $T \simeq \theta_D$ on obtient :

$$\Delta H_{th.} = 2\,\frac{\sqrt{\varepsilon\,\Omega^{oo}_{o}\, c(\theta_D)}}{\gamma_N} = 2\ G.$$

Rappelons que l'élargissement observé expérimentalement est $\Delta H_{exp} = 5$ G.

Le calcul que nous venons d'exposer est toutàfait analogue à la théorie du rétrécissement par mouvement moléculaire de la raie de réseau rigide. L'ordre de grandeur prévu pour l'élargissement est correct, mais ce calcul ne rend pas compte du fait que la raie est de nouveau rétrécie à basse température (fig. 13). Nous allons montrer que la contribution des corrélations croisées conduit à des rétrecissements de la raie, à la fois vers les hautes et vers les basses températures, conformément aux résultats expérimentaux.

Nous devons adopter une forme explicite des fonctions de corrélation croisée. Nous admettrons les mêmes hypothèses que pour les fonctions d'autocorrélation. Notons cependant que les fonctions croisées sont nulles à l'origine. Nous choisirons donc pour les mouvements rapides une fonction $f_2(t)$ nulle à l'origine ($f_2(0) = 0$) et qui décroît rapidement pour des temps supérieurs à $\frac{1}{\nu_j}$ et $\frac{1}{\nu_x}$. En ce qui concerne la contribution du processus de création-annihilation, nous écrirons :

$$\Phi_{cr.-ann.}^{croisée}(t,T) = \left(\frac{t}{\tau(T)}\right)^2 e^{-t/\tau(T)}$$

Il faut en effet prendre une fonction qui décroît pour des temps $t > \tau$ et qui varie en t^2 à l'origine (pour respecter la parité des fonctions de corrélation dans l'hypothèse des hautes températures). Il vient donc :

$$f_{o\lambda}^{z}(t) = (1-\varepsilon) f_2(t) + \varepsilon \left(\frac{t}{\tau}\right)^2 e^{-t/\tau}$$

En négligeant la contribution des mouvements rapides, on obtient l'expression de l'intégrale $J_{0\lambda}^{Z}(t)$:

$$J_{o\lambda}^{z}(t) = 2\varepsilon\tau\,(t-3\tau) + \varepsilon e^{-\frac{t}{\tau}}(t^2+4t\tau+6\tau^2)$$

On distingue deux comportements limites :

- à haute température ($T > \theta_D$) : $\tau << 1/\omega_D$

$$G_I'(t) = \exp\left[-(2\varepsilon\,\Omega_o^{o\lambda}\,c(T)\,\tau(T))\,t\right]$$

La raie est lorentzienne et sa largeur tend vers zéro quand la température s'élève.

- à basse température ($T < \theta_D$) : $\tau >> 1/\omega_D$

$$G'_x(t) = \exp\left[-\frac{\varepsilon \Omega_o^{o\lambda} c(\tau)\, t^4}{12\,[\tau(\tau)]^2}\right]$$

Cette contribution à la largeur de raie tend vers zéro (comme $\frac{1}{\tau^2} = \frac{1}{\tau_o^2} \exp\left[-\frac{2u}{kT}\right]$) quand la température diminue.

Entre ces deux limites se situe un maximum de la contribution à la largeur de raie pour $\tau \simeq 1/\omega_D$ (soit $T \simeq \theta_D$). En supposant que $\Omega_o^{o\lambda} \simeq \Omega_o^{oo}$, l'ordre de grandeur de cette contribution sera le même que dans le calcul précédent ($\Delta H \simeq qq\ G$).

La prise en considération des fonctions de corrélation croisée permet donc de retracer l'évolution de la largeur de raie RMN en fonction de la température et de retrouver l'ordre de grandeur de l'élargissement observé. Soulignons que cette intervention des corrélations croisées n'est nullement arbitraire. Nous avons montré au paragraphe II.2 que la création d'un exciton s'accompagnait toujours soit du "retournement" du spin de l'exciton voisin, soit de la création simultanée d'un exciton sur le site voisin. Il y a donc une corrélation (croisée) absolue entre les mouvements des spins situés sur deux sites adjacents. Par ailleurs, nous pouvons noter que, dans une étude consacrée aux échantillons MnF_2, $KMnF_3$ et $RbMnF_3$ Hone et Silbernagel avait mis en évidence l'influence des fonctions de corrélation croisée sur la largeur de raie RMN [40].

Avant de terminer, insistons cependant sur le caractère hypothétique de notre interprétation qui a nécessité de nombreuses approximations et suppositions. Nous avons notamment admis que l'on pouvait considérer le spectre total du mouvement comme la superposition de deux contributions indépendantes. Pour traiter plus rigoureusement ce problème, il sera nécessaire de développer des méthodes de calcul des spectres d'hamiltoniens ne commutant pas.

4 - LE DEPLACEMENT DES EXCITONS

Nous allons tenter d'apporter une réponse à la question déjà soulevée lors de l'étude du spectre RPE (§II.3) ; quel est le mode de déplacement des excitons à travers le cristal ? S'agit-il d'un mouvement cohérent ou bien d'un processus incohérent de sauts aléatoires ? Après avoir exposé nos résultats, nous montrerons qu'ils

peuvent s'interpréter à partir du modèle de marche aléatoire. A la fin de ce paragraphe, nous verrons que ces résultats ne sont pas compatibles avec les prévisions du modèle de mouvement cohérent.

Pour étudier le mouvement de déplacement des excitons, il convient de se placer à des températures suffisamment basses pour que le mouvement d'échange soit négligeable. Pour T < 200K on peut considérer que le mouvement de transfert est prépondérant $\Phi(\omega, T) \longrightarrow \Phi_{tr}(\omega, T)$.

Comme l'étude porte sur une large gamme de température (77 à 200K), il faut tenir compte de la variation de la concentration - ce qui n'était pas nécessaire pour l'étude du processus de création-annihilation. C'est pourquoi nous avons porté sur la figure 14 le produit des probabilités de relaxation expérimentale par les inverses des concentrations $\frac{1}{T_{1i}} \times \frac{1}{c(T)}$. La quantité ainsi représentée est directement proportionnelle aux densités spectral et sa variation avec la température est celle de $\Phi_{tr}(\omega, T)$.

Avant d'analyser ces résultats, rappelons les propriétés déjà établies du spectre du mouvement du transfert. Il résulte d'expériences de polarisation dynamique [29] que le spectre possède des composantes à 10^{10} s^{-1}. On peut donc considérer ω_N - et a fortiori ω_D et ω_1 - comme de très basses fréquences. D'autre part, le caractère unidimensionnel du système suggère que le spectre est sensiblement plus intense à basse fréquence (ω_N)qu'à ω_e ($\frac{\omega_e}{2\pi}$ est compris entre 4.10^9 et 4.10^{10} s^{-1}). Cette hypothèse est conforme aux résultats de polarisation dynamique [29]. Nous prendrons donc comme hypothèse de travail :

$$\Phi_{tr}(\omega_e, T) \ll \Phi_{tr}(\omega_N, T)$$

Nous vérifierons que cette supposition est compatible avec les conclusions de notre étude.

Les expressions des temps de relaxation (1) se simplifient

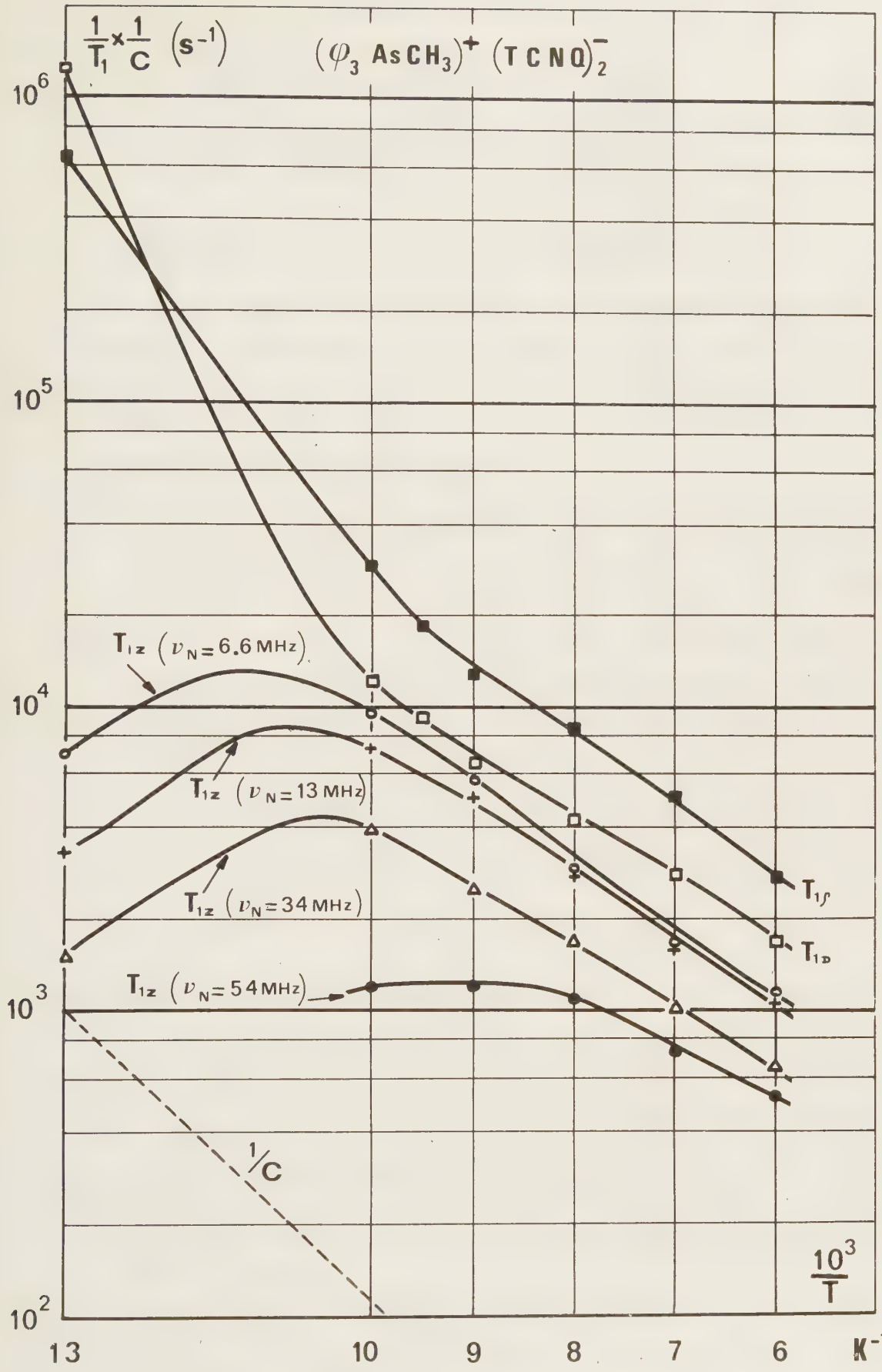


Figure 14 : Produit $\frac{1}{T_{1i}} \times \frac{1}{C(T)}$ (i = Z, ρ ou D) en fonction de l'inverse de la température.

$$\frac{1}{T_{1Z}} \times \frac{1}{c(T)} = \pi\ \Omega_1\ \Phi_{tr}(\omega_N, T)$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} \times \frac{1}{c(T)} = \frac{\pi}{2}\left[\Omega_0\ \Phi_{tr}(\omega_1, T) + \Omega_1\ \Phi_{tr}(\omega_N, T)\right] \qquad (16)$$

$$\frac{1}{T_{1D}} \times \frac{1}{c(T)} = 3\pi\left[\hat{\Omega}_0\ \Phi_{tr}(\omega_D, T) + \hat{\Omega}_1\ \Phi_{tr}(\omega_N, T)\right]$$

A l'aide de ces formules, nous pouvons interpréter les résultats expérimentaux de la figure 14 en termes de variation de $\Phi_{tr}(\omega, T)$ avec la fréquence et la température de la manière suivante :

a) variation avec la fréquence

i) pour T > 110 K, $\Phi_{tr}(\omega, T)$ dépend peu de la fréquence. Les différences entre T_{1D}, $T_{1\rho}$ et T_{1Z} proviennent du fait que coefficients Ω des formules (16) ne sont pas les mêmes.

ii) pour T < 110 K, $\Phi_{tr}(\omega, T)$ varie rapidement avec ω. Sur la figure 15, nous avons porté en échelle log-log les probabilités de relaxation à 77K en fonction des inverses des fréquences d'observation ω_{obs} ($\omega_{obs} = \omega_N$ pour T_{1Z}, ω_1 pour T_1 et ω_D pour T_{1D}). Nous obtenons une droite dans une gamme de fréquence s'étendant de $\frac{\omega_N}{2\pi} = 6.10^7\ s^{-1}$ à $\frac{\omega_1}{2\pi} = 5.10^4\ s^{-1}$ Cela semble indiquer que la densité spectrale suit la loi:

$$\Phi_{tr}(\omega, T = 77\ K) \sim \frac{1}{\omega} \qquad (17)$$

b) variation avec la température

i) le spectre s'enrichit en très basses fréquences (ω_1 et ω_D) quand la température diminue.

ii) à ω_N, le spectre passe par un maximum à une température que nous noterons T_M. T_M dépend de ω_N.

iii) pour T > T_M, les densités spectrales à ω_N, ω_1 et ω_D varient de façon identique avec la température. Elles suivent une loi activée :

$$\Phi_{tr}(\omega_i, T) \sim \exp\left[\frac{E}{kT}\right] \qquad (i = Z, \rho \text{ ou } D) \qquad (18)$$

avec une énergie d'activation : $\frac{E}{k} = 500 \pm 40K$

Comment expliquer ces résultats ?

La variation rapide avec la fréquence est compatible avec

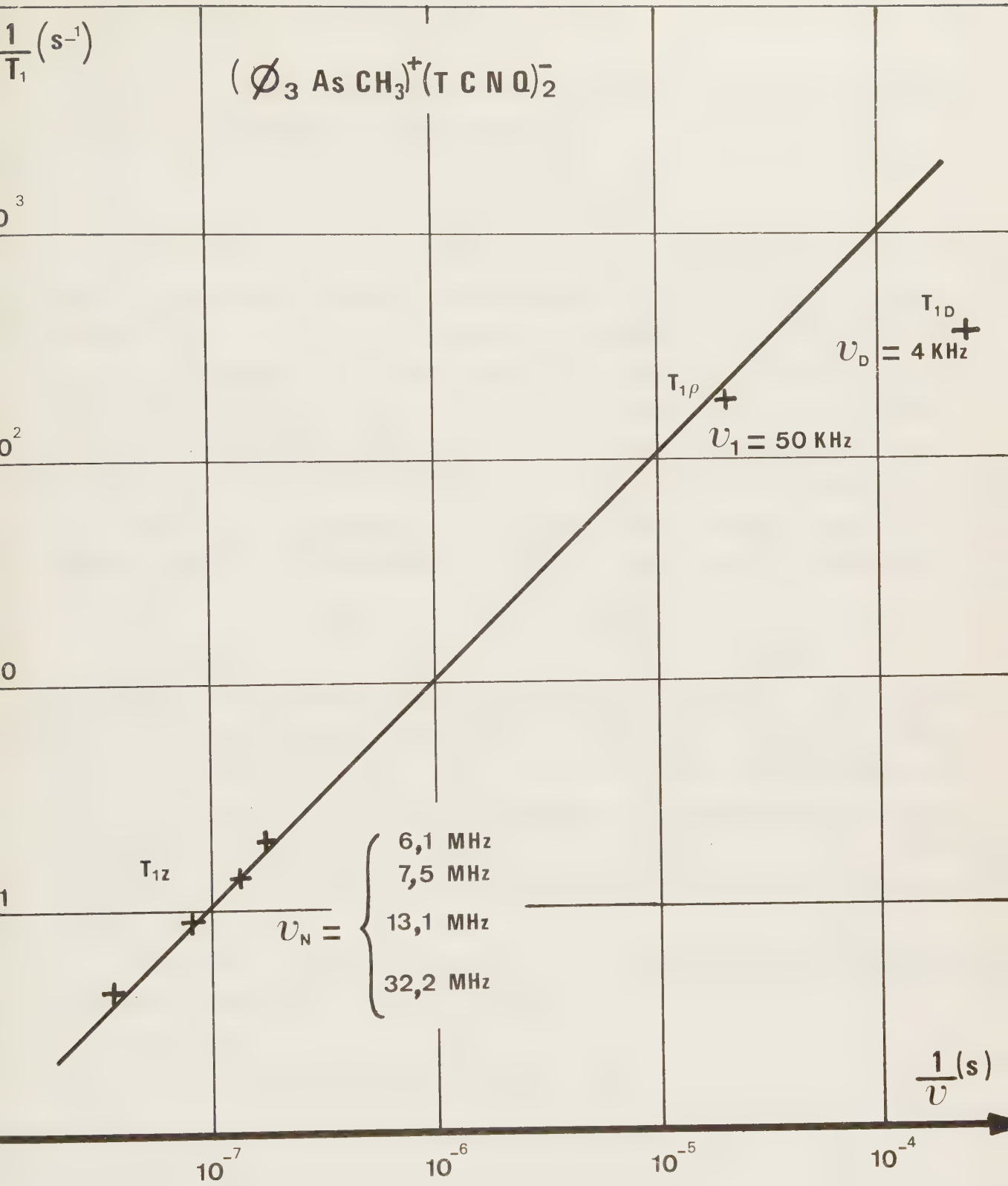


Figure 15 : Probabilité de relaxation nucléaire en fonction de l'inverse de la fréquence d'observation $\frac{1}{\nu_i}$ (i = N, 1 ou D) à 77 K. Echelle log-log.

un modèle de marche aléatoire du déplacement des excitons. Dans ce modèle la fonction de corrélation :

$$f_{on}^{\alpha}(t) = \frac{< S_n^{\alpha}(t)\ S_o^{\alpha}(0)^* >}{< S_o^{\alpha}\ S_o^{\alpha *} >}$$

peut s'interpréter comme la probabilité P(n, t) qu'un exciton soit présent sur le site n à l'instant t, sachant qu'il était au site n = 0 à l'instant t = 0. Nous savons en effet que le mouvement de transfert ne change pas le spin de l'exciton. Il en résulte que la modulation de S_n^{α} par $\mathcal{H}_{tr}$ traduit directement la présence ou l'absence d'un exciton au site n, c'est-à-dire la population $\bar{\omega}_n$.

Soit ν_j la fréquence de saut d'un site voisin. Dans un système linéaire, la probabilité P(n, t) suit une loi binomiale :

$$P(n,t) = C_{\nu_j t}^{\frac{1}{2}(\nu_j t + n)} \left(\frac{1}{2}\right)^{\nu_j t}$$

$\nu_j t$ représente le nombre de sauts entre 0 et t. $(\frac{1}{2})^{\nu_j t}$ est la probabilité d'une séquence quelconque de $\nu_j t$ sauts. En effet, à chaque saut, l'exciton a une chance sur deux d'aller dans chaque sens. $C_{\nu_j t}^{\frac{1}{2}(\nu_j t + n)}$ est le coefficient du binôme ; il dénombre les séquences "favorables" c'est-à-dire amenant l'exciton au site n. Ces séquences correspondent à $\frac{1}{2}(\nu_j t + n)$ sauts dans le "bon" sens (et à $\frac{1}{2}(\nu_j t -$ dans l'autre sens).

Pour les temps longs ($\nu_j t \gg 1$), on peut utiliser l'approximation gaussienne de la loi binomiale :

$$P(n,t) \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi \nu_j t}}\ \exp\left(-\frac{n^2}{2\nu_j t}\right) \qquad (19)$$

Les fonctions de corrélation ont donc pour les temps longs un comportement diffusif en $t^{-1/2}$. Ceci est lié à la dimensionnalité du système. Plus précisément, pour un système à D dimensions, la variation est en $t^{-D/2}$. La décroissance très lente des fonctions de corrélation dans un système unidimensionnel se traduit par une divergence en $\omega^{-1/2}$ du spectre de fréquence.

La variation observée expérimentalement à 77K est en ω^{-1} (17). Ceci correspondrait à une corrélation encore plus forte que celle de la marche aléatoire. L'origine de ce résultat n'est pas comprise. On doit toutefois remarquer qu'à 77K, il n'est pas exclu que d'autres mécanismes de relaxation interviennent, notamment la relaxation due aux impuretés paramagnétiques fixes ; la rotation d groupements méthyles peut également jouer un rôle dans la relaxati dipolaire et dans le référentiel tournant. Pour préciser ce point, il sera nécessaire de compléter nos résultats par des mesures de relaxation et de largeur de raie RMN entre 77 et 100K.

La variation de $\Phi_{tr}(\omega, T)$ en fonction de la température peu s'interpréter en supposant que le processus de diffusion est inter rompu par un mécanisme de coupure dépendant de la température. Ce mécanisme perturbe la corrélation des spins soumis au seul mouvemen diffusif unidimensionnel. Dans ce cas, il ne se produit plus de di vergence des densités spectrales aux basses fréquences. Rappelons que Soos avait fait intervenir une telle hypothèse pour interprété les résultats de RPE (voir §II.3 et réf. [27]). On peut envisager plusieurs interactions à l'origine de ce mécanisme de coupure : le saut de l'exciton sur une autre chaîne de TCNQ, les collisions, l'annihilation des excitons.

Nous caractérisons ce mécanisme par une fréquence dépendant de la température $\omega_c(T) = 2\pi\nu_c(T)$ et par un temps de coupure $\tau_c(T) = \frac{1}{\nu_c(T)}$. Nous supposons que la fréquence de coupure augmente avec la température : $\frac{d\omega_c}{dT} > 0$. La décroissance en $t^{-1/2}$ des fonct de corrélation $\Phi_{tr}(t)$ est interrompue au temps $\tau_c(T)$ (fig. 16a). Nous ne distinguons pas les fonctions d'autocorrélation et de corrélation croisée car leurs comportements aux temps longs sont iden tiques (voir éq. 19). Nous obtenons un faisceau de densités spectrales dépendant de la température (fig. 16b) :

$$\Phi_{tr}(\omega, T) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\tau_c(T)}^{+\tau_c(T)} dt \; e^{i\omega t} \; \Phi(t)$$

Ces fonctions varient en $\omega^{-1/2}$ pour $\omega > \omega_c(T)$. Elles sont constant pour $\omega < \omega_c(T)$ et valent :

$$\Phi_{tr}(\omega=0,T) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\tau_c(T)} dt\ \Phi(t)$$

La densité spectrale à l'origine est une fonction de la température par l'intermédiaire de $\nu_c(T)$. Au temps longs $\Phi_{tr}(t)$ varie en $t^{-1/2}$ on a donc :

$$\Phi_{tr}(\omega=0,T) \sim \sqrt{\tau_c(T)} = \frac{1}{\sqrt{\nu_c(T)}} \qquad (20)$$

A partir de ce modèle, nous pouvons retrouver les résultats expérimentaux de la figure 14. Nous nous aidons de la figure 16b sur laquelle nous avons porté les fréquences d'observation ω_D, ω_1 et ω_N.

i) quand la température diminue, le spectre s'enrichit en composantes aux très basses fréquences ω_1 et ω_D.

ii) à ω_N fixe, $\Phi_{tr}(\omega_N, T)$ passe par un maximum pour une température T_M telle que :
$\omega_c(T_M) = \omega_N$
pour $T < T_M$, $\Phi(\omega_N, T)$ diminue rapidement.

iii) pour $T > T_M$, ω_N est équivalent à la fréquence nulle (comme ω_1 et ω_D) :

$$\Phi(\omega_N,T) \simeq \Phi(\omega_1,T) \simeq \Phi(\omega_D,T) \simeq \Phi(0,T) \qquad (21)$$

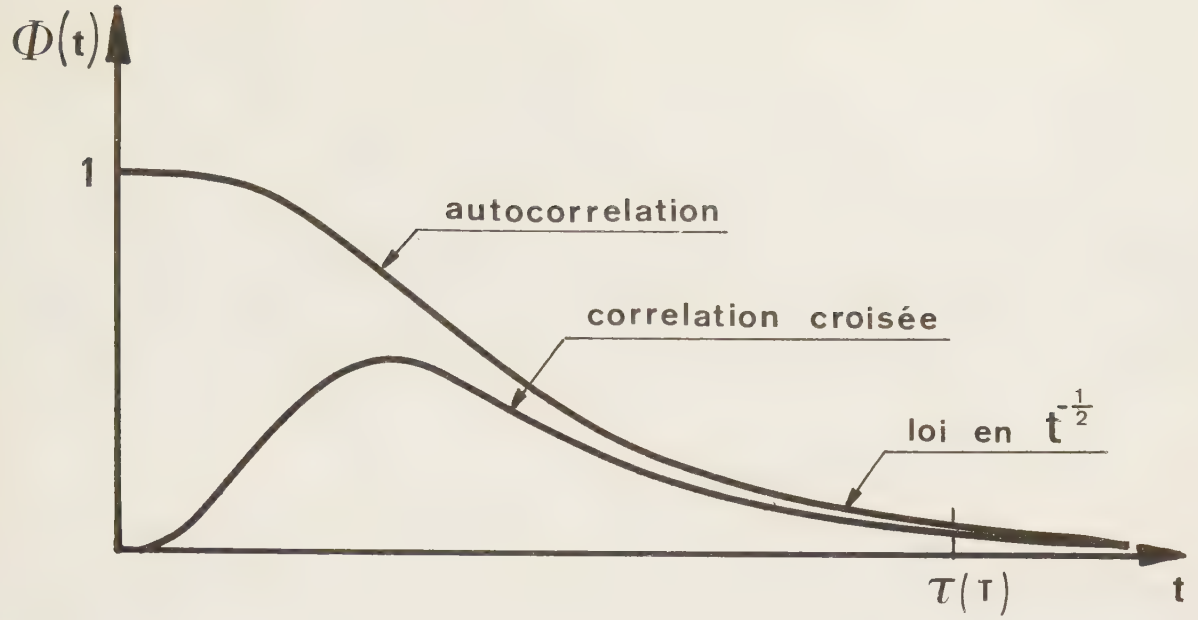
Ceci rend compte du fait que $\frac{1}{T_{1D}}$, $\frac{1}{T_{1\rho}}$ et $\frac{1}{T_{1Z}}$ varient parallèlement dans la zone 110 à 200K.

Les expressions (18), (20) et (21) permettent de préciser la loi de variation de la fréquence de coupure avec la température

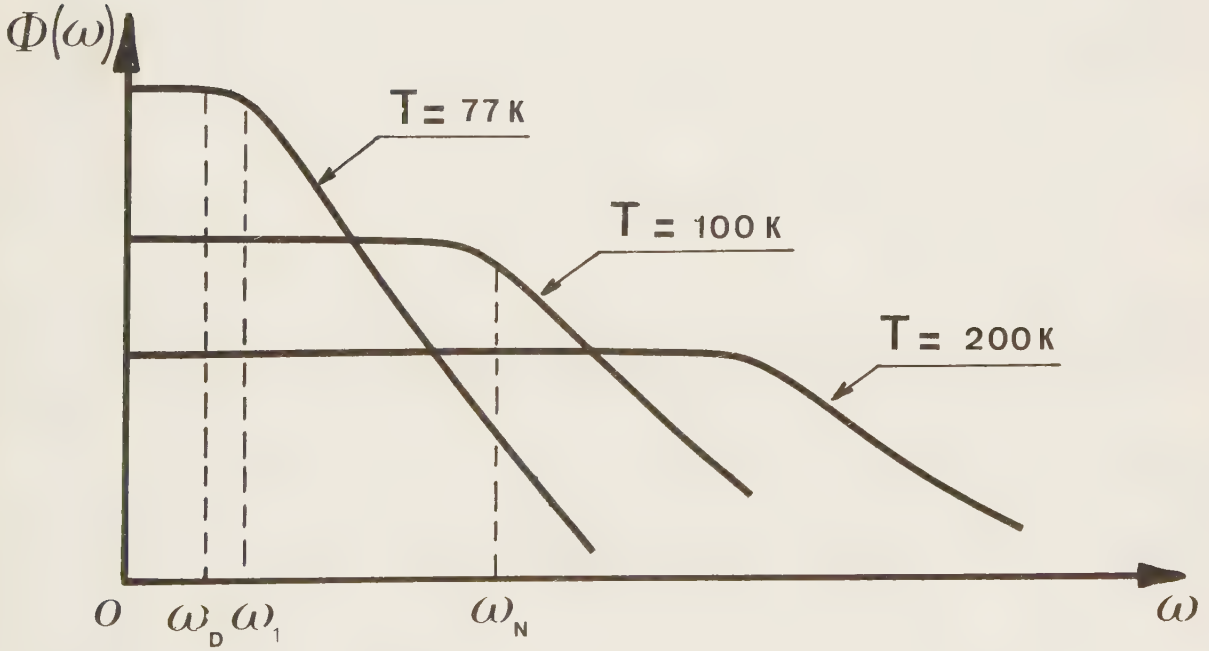
$$\nu_c(T) \sim \left[\Phi(0,T)\right]^{-2} \simeq \left[\Phi(\omega_i,T)\right]^{-2}$$

où $\omega_i = \omega_D$, ω_1 ou ω_N. Le processus de coupure est donc thermiquement activé :

$$\nu_c(T) = \nu_0 \exp\left(\frac{-2E}{kT}\right)$$



a) Introduction d'une coupure τ(T) sur les fonctions de corrélation.



b) Réseau de spectres ∅(ω, T)

Figure 16 : Déformation en fonction de la température du spectre du mouvement de déplacement des excitons dans le modèle de marche aléatoire.

avec une énergie d'activation :

$$\frac{2E}{k} = 1000 \pm 80 \text{ K}$$

Ce résultat suggère d'attribuer le processus de coupure aux collisions entre excitons. Nous savons en effet que la fréquence d'échange - ou de collisions - dépend de la concentration (voir éq. II.14) :

$$\nu'_x \sim c(T) = \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{J}{kT}\right)$$

avec $\frac{J}{k}$ = 720K. En supposant que la fréquence de coupure est proportionnelle à la fréquence des collisions, il reste un écart entre l'énergie d'activation observée et J . La différence pourrait s'expliquer comme dans le cas du spectre RPE (§II.3) par l'activation du processus de diffusion.

Examinons maintenant les prévisions du modèle cohérent du déplacement des excitons. Dans ce cas, la fonction de corrélation du mouvement d'un exciton isolé peut être calculée de manière rigoureuse. Le calcul est effectué dans l'annexe II. On obtient:

$$f_{on}^{\alpha}(t) = \left[\mathcal{J}_n\left(\frac{J't}{2\hbar}\right) \right]^2 \qquad (22)$$

où $\mathcal{J}_n(x)$ est la fonction de Bessel d'indice n. $\frac{J'}{\hbar}$ caractérise la fréquence du mouvement de transfert dans le cas cohérent (voir éq. II.5).

Le comportement assymptotique des fonctions de Bessel est:

$$\mathcal{J}_n(x) \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos\left[x - \frac{\pi}{2}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right]$$

La fonction de corrélation (22) varie donc aux temps longs comme 1/t ; le spectre diverge aux basses fréquences mais plus lentement que dans le modèle incohérent. Si nous introduisons une fréquence de coupure dépendant de la température $\nu_c(T)$ et un temps de coupure $\tau_c(T)$, la valeur du spectre à fréquence nulle est :

$$\widetilde{\Phi}_{tr}(\omega=0,T) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\tau_c(T)} dt\ \widetilde{\Phi}_{tr}(t)$$

où $\widetilde{\Phi}_{tr}(\omega)$ et $\widetilde{\Phi}_{tr}(t)$ sont respectivement les spectres et les fonctions de corrélation du mouvement de transfert dans le cas cohérent. D'après la variation en 1/t de $\widetilde{\Phi}_{tr}(t)$ aux temps longs, on a :

$$\widetilde{\Phi}_{tr}(\omega=0,T) \sim \text{Log}\ \tau_c(T) = \text{Log}\ \frac{1}{\nu_c(T)} \qquad (23)$$

Les résultats expérimentaux permettent de tester les prévisions du modèle cohérent (23) et du modèle de marche aléatoire (20). Pour effectuer cette comparaison nous devons faire deux hypothèses:

i) la variation de $\frac{1}{T_{1i}} \times \frac{1}{c(T)}$ dans la zone 110-200K (fig. 14) traduit la variation de $\Phi(\omega = 0, T)$; cette supposition est tout à fait raisonnable puisqu'il intervient dans les équations $\Phi(\omega_D, T)$ et $\Phi(\omega_1, T)$; ω_D et ω_1 peuvent certainement être considérées comme des fréquences nulles par rapport à $2\pi\nu_j \simeq 10^{11}$ rd/s.

ii) la variation de la fréquence de coupure avec la température est une loi activée : $\nu_c(T) = \nu_o \exp \frac{-U}{kT}$.

Dans ce cas, le modèle cohérent (23) prévoit une variation du type :

$$\Phi(0,T) \sim \frac{1}{T}$$

tandis que le modèle incohérent conduit à :

$$\Phi(0,T) \sim \exp\left(\frac{U}{2kT}\right)$$

ce qui est conforme à la variation expérimentale (18). Pour rendr compte de cette variation dans le modèle cohérent, il faudrait supposer que la fréquence de coupure suit une loi peu vraisemblab de la forme:

$$\nu_c(T) = \nu_o \exp\left[\exp\left(-\frac{U'}{kT}\right)\right]$$

Les résultats de nos mesures de relaxation nucléaire s'expliqu donc beaucoup plus simplement en supposant que les excitons se déplacent par sauts aléatoires. Ceci indique l'existence d'un couplage exciton-phonon (§II.4) important. Dans un système unidimensionnel, un

tel processus conduit à une divergence du spectre du mouvement aux basses fréquences et par suite à des temps de relaxation nucléaire infiniment courts. Pour expliquer la valeur finie des temps de relaxation mesurés, nous avons fait intervenir un mécanisme de coupure qui interrompt la corrélation des spins aux temps longs. La variation des densités spectrales avec la température suggère que ce mécanisme soit du aux collisions entre excitons.

5 - L'ECHANGE

L'interprétation des résultats de relaxation nucléaire à haute température (T > 200K) est assez délicate car le spectre de fréquence reflète à la fois le mouvement d'échange et celui de déplacement des excitons. Grossièrement, on peut dire qu'entre 200K et la température ambiante les deux mouvements coexistent, tandis qu'aux températures plus élevées, plus d'un site sur trois est occupé et l'échange devient prédominant.

C'est pourquoi nous commençons par analyser les résultats de relaxation électronique qui fournissent des informations sur le mouvement d'échange seul. La relaxation électronique résulte d'un couplage entre le réservoir Zeeman électronique Ze et le mouvement M. Ce couplage est du à la partie non séculaire des interactions dipolaires électroniques D_e^{ϕ} (voir figure 1). Or l'hamiltonien du mouvement de transfert $\mathcal{H}_{tr}$ commute avec l'hamiltonien dipolaire intrasite (voir § II.3). L'étude de la relaxation électronique permet donc d'isoler le mouvement d'échange et d'analyser son spectre de fréquence. Notons que les densités spectrales qui interviennent dans la relaxation électronique proviennent de la modulation de l'interaction dipolaire par l'échange

$$\mathcal{H}_{DIP}(t) = e^{\frac{i\mathcal{H}_x t}{\hbar}} \mathcal{H}_{DIP} e^{-\frac{i\mathcal{H}_x t}{\hbar}}$$

L'interaction dipolaire est une forme bilinéaire des composantes des spins électroniques $\vec{S}_n$ (voir § II.3). Par suite les densités spectrales sont les transformées de Fourier de fonctions de corrélation à quatre spins. Elles sont distinctes des fonctions à deux spins que nous considérons habituellement en relaxation nucléaire. Nous noterons ce spectre $\Phi_x^{(4)}(\omega,T)$. Nous admettrons que sa

variation avec la température est la même que celle de $\Phi_x(\omega, T)$.

Le temps de relaxation électronique T_{1e} a été mesuré par Jones à la fréquence $(\omega_e/2\pi) = 9{,}135$ GHz [34]. En portant $1/T_{1e}$ en échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température cet auteur obtient la courbe en V typique d'un processus activé (fig. 17). Le maximum de relaxation est situé à 250K. Les pentes du V donnent une énergie d'activation : E = 1230 ± 100K.

Jones interprète la variation de T_{1e} à l'aide d'un modèle de collisions entre excitons, caractérisé par un temps de corrélation activé τ_x. Il adopte pour la densité spectrale une forme lorentzienne analogue à celle utilisée pour décrire les mouvements dans les liquides :

$$\Phi_x^{(4)}(\omega, T) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau_x}{1+\omega^2\tau_x^2} \qquad (24)$$

L'énergie d'activation des collisisons est sensiblement la même que celle obtenue à partir du spectre RPE (effet de moyenne par échange de la structure fine). Elle est supérieure à l'énergie d'activation J de la concentration des excitons c(T). Pour rendre compte de la différence $\Delta E = E - J \simeq 500$K, il a été proposé de faire intervenir [26] un processus de diffusion des excitons (voir § II.3) :

$$\nu_x = \frac{1}{\tau_x} = \nu_o\, c(T)\, \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \qquad (25)$$

Examinons maintenant les résultats des expériences de polarisation dynamique effectuées par Marticorena et Nechtschein [29]. Au cours de ces expériences, ces auteurs ont observé un effet overhauser positif, c'est-à-dire une augmentation du signal de résonance des protons en présence de saturation de la raie électronique. On caractérise cette augmentation par le rapport de polarisation dynamique :

$$\rho = \frac{P}{P_o} - 1$$

où P et P_o sont les intensités des signaux nucléaires respectivement en présence et en l'absence de saturation de la raie RPE. L'expres

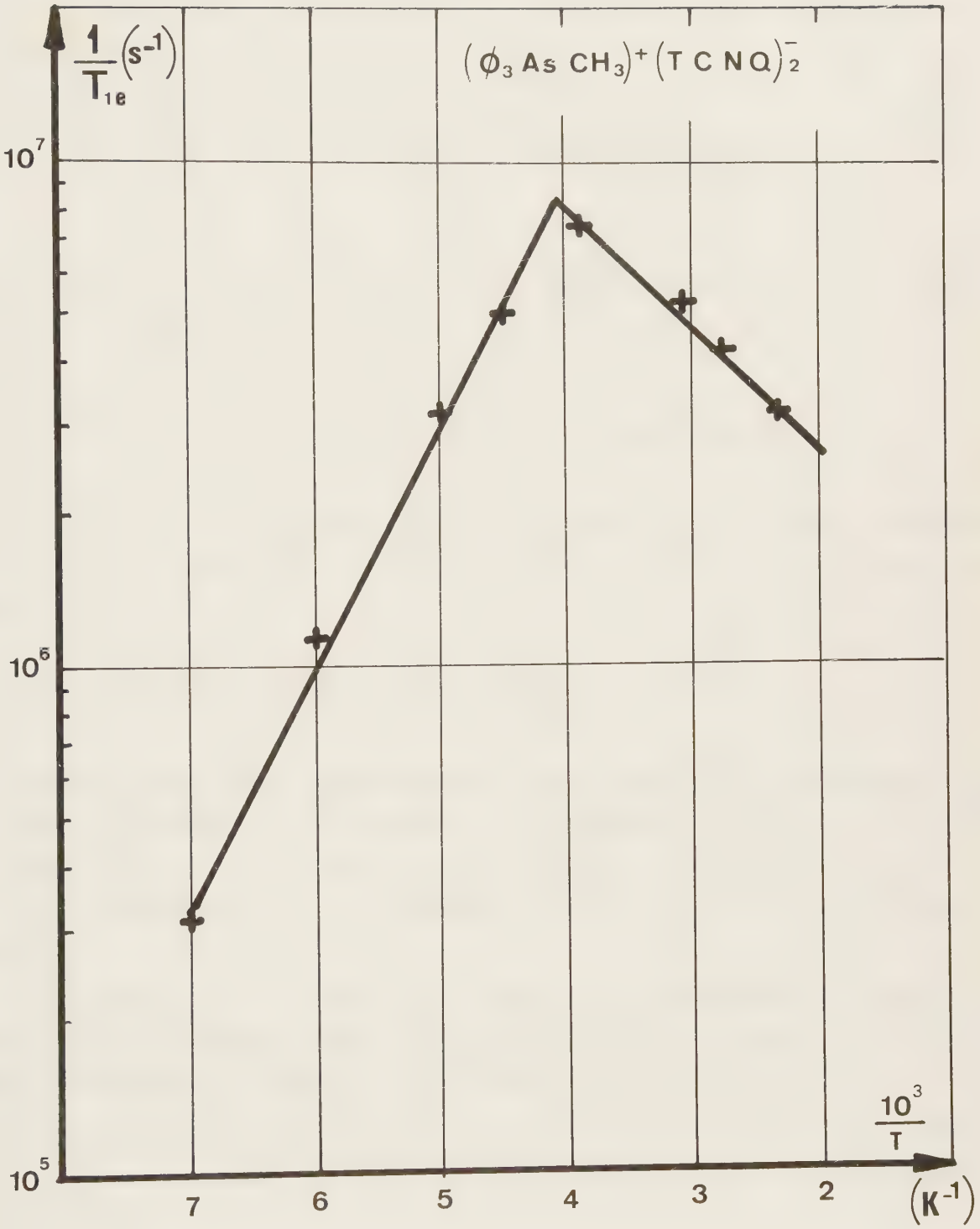


Figure 17 : Probabilité de relaxation électronique en fonction de l'inverse de la température à ν_e = 9,135 Hz. D'après Jones [34].

sion de ρ a été établie dans le formalisme du réseau de réservoirs [1] :

$$\rho = \frac{\omega_e}{\omega_N} \frac{(\Omega_{3-} - \Omega_{3+})\, \phi^+(\omega_e, T)}{(\Omega_{3-} + \Omega_{3+})\, \phi^+(\omega_e, T) + \frac{1}{2}\, \Omega_1\, \phi^z(\omega_N, T)}$$

Nous utilisons les notations définies au paragraphe I.5. En comparant avec l'expression de T_{1Z} (1), on peut écrire :

$$\rho = 2\pi \frac{\omega_e}{\omega_N}\, c(T)\, T_{1z}\, (\Omega_{3-} - \Omega_{3+})\, \phi^+(\omega_e, T)$$

Les expériences ont été réalisées à $(\omega_e/2\pi)$ = 3 et 9 GHz. La mesure de ρ et de T_{1Z} permet de déterminer la variation avec la température de $\Phi(\omega_e, T)$:

$$\phi(\omega_e, T) \sim \frac{\rho}{c(T)\, T_{1z}} \qquad (26)$$

Ceci complète de façon intéressante les résultats de relaxation électronique. En effet, la fréquence d'observation est à peu près la même ; mais ici, c'est le spectre du mouvement total qui intervient alors que pour T_{1e}, il ne s'agissait que du spectre de l'échange $\Phi_x(\omega_e, T)$.

Au dessus de T = 200K, le temps de relaxation T_{1Z} dépend assez peu de la température (fig. 12). Quant au rapport de polarisation dynamique, il passe par un maximum vers 250K [29] :

- pour T < 250K, ρ augmente avec la température à peu près comme c(T) ; d'après (26), il en résulte que $\Phi(\omega_e, T)$ est sensiblement constant.
- pour T > 250K, ρ décroît ; $\Phi(\omega_e, T)$ diminue donc selon une loi plus rapide que 1/c(T), quand la température s'élève.

Ces résultats s'accordent avec ceux obtenus par Jones en relaxation électronique. Ils peuvent s'interpréter de la manière suivante :

- pour T > 250K, l'échange prédomine : $\Phi(\omega, T) \rightarrow \Phi_x(\omega, T)$; on

obtient la même variation de $\Phi(\omega, T)$ à partir des expériences de polarisation dynamique que d'après les mesures de T_{1e}. Dans le modèle des collisions, cette région correspond à la limite des temps de corrélation courts ($\tau_x << \frac{1}{\omega_e}$) ; on a d'après les équations (24) et (25) :

$$\Phi(\omega_e, T) \simeq \Phi(0, T) = \frac{\tau_x}{\pi} \sim \frac{1}{c(T) \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}$$

- pour T < 250 K, le spectre total $\Phi(\omega, T)$ traduit à la fois l'échange et le mouvement de déplacement. Il ne s'identifie plus à $\Phi_x(\omega, T)$ D'après les mesures de T_{1e}, $\Phi_x(\omega_e, T)$ varie selon la loi :

$$\Phi_x(\omega_e, T) \simeq \frac{1}{\pi \tau_x \omega_e^2} \sim c(T) \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

Le spectre de l'échange s'appauvrit rapidement à $\frac{\omega_e}{2\pi} = 10^{10}\ s^{-1}$, quand la température décroît. On sait d'après les résultats de RPE que la fréquence d'échange vaut environ $2.10^8\ s^{-1}$ à 180K (voir §II.3). Par contre le fait qu'un effet Overhauser peut encore être obtenu montre que le spectre total garde des composantes à $10^{10}\ s^{-1}$. Ces composantes haute fréquence doivent alors être attribuées au mouvement de déplacement.

Revenons aux mesures de relaxation nucléaire et essayons de les interpréter à l'aide des résultats précédents. Mis à part le double pic de T_{1D} et $T_{1\rho}$ dont nous avons suggéré qu'il provenait du mouvement de création-annihilation des excitons, on constate sur la figure 12 que les probabilités de relaxation nucléaire varient peu avec la température dans la zone 200-400K ; elles passent par un maximum très plat vers 200-250K puis diminuent légèrement aux températures plus élevées.

L'hypothèse d'un temps de collisions activé permet de rendre compte qualitativement de cette variation ; en effet, pour T > 250K, l'échange prédomine. De plus, on a : $\omega_e \tau_x << 1$. ω_e - et a fortiori ω_N, ω_1 et ω_D - sont équivalents à la fréquence nulle. On peut donc écrire :

$$\frac{1}{T_{1i}} \sim c(T)\, \Phi_x(0, T) \sim \frac{1}{\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} \qquad i = N,\ \rho \text{ ou } D$$

On peut évaluer ΔE d'après les résultats de la figure 12 :

$$\Delta E = 150 \pm 50K$$

Cette valeur est nettement plus faible que celles que l'on obtient à partir des mesures de RPE (§II.3) et de relaxation électronique.

La relaxation nucléaire permet de suivre la déformation du spectre du mouvement avec la température. Pour conclure, nous proposons la description suivante du mouvement des excitons. Nous envisageons d'abord l'exciton isolé à basse température, puis nous considérons l'évolution du mouvement quand la température s'élève.

Le mouvement d'un exciton isolé est un mouvement cohérent décrit par des fonctions de Bloch délocalisées sur toute la chaîne de TCNQ.

En réalité, l'interaction avec les phonons est très forte. L'exciton se déplace de manière incohérente selon un processus de marche aléatoire unidimensionnelle. A ce type de mouvement correspond une très longue persistance des corrélations temporelles. Il en résulte une divergence du spectre du mouvement à basse fréquence

Cependant, la corrélation aux temps longs est interrompue par les collisions avec les autres excitons. La divergence est supprimée. Les collisions sont d'autant plus fréquentes qu'il y a plus d'excitons. Le processus diffusif est interrompu à une fréquence de plus en plus rapide quand la température croît.

A haute température, la fréquence des collisions devient de l'ordre de la fréquence de saut d'un site voisin. Le mouvement perd tout caractère diffusif unidimensionnel. Le spectre tend vers une fonction lorentzienne, analogue à celles utilisées pour décrire les mouvements dans les liquides. Il ne subsiste plus aucun effet de mémoire.

CONCLUSION

Le comportement dynamique des spins est actuellement un domaine très étudié du point de vue théorique et expérimental. Dans le présent mémoire, nous en avons examiné deux aspects. En premier lieu, nous avons établi les expressions théoriques des temps de relaxation nucléaire T_{1D} et $T_{1\rho}$ en présence de "mouvement" des spins électroniques. Ces expressions sont générales et s'appliquent à différents types de mouvements. Cette méthode a ensuite été mise en pratique dans le cas des excitons triplets dans un sel de tétracyanoquinodiméthane (TCNQ).

Les expressions des temps de relaxation nucléaire que nous avons calculées ouvrent de nouvelles possibilités d'études expérimentales, notamment des mouvements très "lents". Le temps de relaxation dipolaire T_{1D} est d'une utilisation un peu délicate à cause de la complexité de son expression théorique et de la faible précision de sa détermination expérimentale. L'expression du temps de relaxation dans le référentiel tournant $T_{1\rho}$ est aussi simple que ce du temps de relaxation Zeeman habituel T_{1Z}.

La mesure conjointe de T_{1Z}, $T_{1\rho}$ et T_{1D} donne trois informati indépendantes sur le spectre du mouvement des spins électroniques à quatre fréquences très différentes ω_e, ω_N, ω_1 et ω_D. Dans la pratiq ce nombre se réduit souvent à deux ou trois :

- par les mouvements "rapides" (de fréquence caractéristique supérieure ou de l'ordre de ω_e), ω_D, ω_1 et ω_N sont équivalents à la fréquence nulle.
- pour les mouvements "lents" (de fréquence très inférieure à ω_e), les composantes spectrales à ω_e sont négligeables.

La gamme de fréquence désormais couverte par les mesures de relaxation nucléaire s'étend sur plus de sept ordres de grandeur : vers les hautes fréquences un champ magnétique de 75 kG (accessible avec une bobine supraconductrice) permet de sonder le spectre à $\frac{\omega_e}{2\pi} = 3.10^{11}\ s^{-1}$ (ce qui correspond à une énergie de 10K) ; vers les

basses fréquences, les mesures de T_{1D} et $T_{1\rho}$ fournissent des informations jusqu'à des fréquences de l'ordre de 10^4 s^{-1}. Cela permet d'envisager l'étude de mouvements des spins électroniques très variés.

Ainsi cette méthode s'est révelée féconde dans l'étude des mouvements des excitons paramagnétiques dans le composé $(\Phi_3 AsCH_3)^+ (TCNQ)_2^-$. Elle a permis la mise en évidence d'un mouvement très "lent". Nous avons attribué ce mouvement au processus de création-annihilation des excitons qui n'avait jamais été observé jusqu'ici. La durée de vie des excitons est thermiquement activée et vaut environ 10^{-4} s à la température ambiante.

Il a également été possible de préciser le mode de déplacement des excitons : il s'agit d'un mouvement incohérent de marche aléatoir le long des chaînes que forment les molécules de TCNQ. Au cours d'un tel processus diffusif unidimensionnel la corrélation entre les spins persiste très longtemps. Il devrait en résulter une divergence du spectre du mouvement aux basses fréquences et par suite des temps de relaxation nucléaire infiniment courts. En réalité, il intervient un mécanisme de coupure qui décorrèle les spins. Nous interpretons nos résultats en attribuant ce mécanisme aux collisions entre les excitons. Ces collisions sont d'autant plus fréquentes que la concentration en excitons - et donc la température - sont plus élevées. Elles donnent lieu à un phénomène d'échange, dont l'influence sur le spectre RPE, la relaxation électronique et la polarisation dynamique avait déjà été étudiée. Nous décrivons ces diverses manifestations de l'échange, auxquelles viennent s'ajouter nos résultats concernant la relaxation nucléaire dans la région haute température (T > 200K) par un modèle de collisions de type "liquide".

L'analyse de la variation en fonction de la température et de la fréquence de la densité spectrale $\Phi(\omega, T)$ a donc permis d'identifier les trois types de mouvements des excitons-échange, déplacement et création-annihilation - et de préciser certaines de leurs caractéristiques. Toutefois ces résultats restent qualitatifs. D'une

part nous n'avons pu obtenir des valeurs précises de $\Phi(\omega, T)$ car nous ne connaissons pas les tenseurs hyperfins des protons. D'autre part, il n'a pas été possible de relier de façon quantitative nos résultats expérimentaux aux paramètres des modèles théoriques. Beaucoup de travail reste à faire pour y parvenir : il semble nécessaire d'affiner ces modèles théoriques et aussi de développer des méthodes qui permettent un calcul approché des fonctions de corrélation.

Il sera également intéressant d'étudier par les mêmes méthodes de relaxation nucléaire d'autres sels de TCNQ présentant des propriétés différentes. Nous envisageons notamment le cas du (triéthylammonium)$^{+}$ $(TCNQ)_2^{-}$ où les excitons sont délocalisés (excitons de Wannier) et celui du (quinolinium)$^{+}$ $(TCNQ)^{-}$ qui est un semi-métal présentant un paramagnétisme indépendant de la température.

ANNEXE I

TRANSFORMATION DE L'HAMILTONIEN D'ECHANGE ALTERNE

L'hamiltonien d'échange alterné s'écrit (II.2) :

$$\mathcal{H} = J \sum_n \vec{s}_{2n} \cdot \vec{s}_{2n-1} + J' \sum_n \vec{s}_{2n} \cdot \vec{s}_{2n+1}$$

La transformation de la première partie a été effectuée au § II.2

$$\mathcal{H}_{pap} = J \sum_n \vec{s}_{2n} \cdot \vec{s}_{2n-1} = \frac{J}{2} \sum_n \left(\vec{S}_n^{\,2} - \frac{3}{2} \right) = J \sum_n \left(t_n^+ t_n - \frac{3}{4} \right)$$

t_n^+ et t_n sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un exciton sur le site n. Nous cherchons à exprimer la deuxième partie de l'hamiltonien d'échange à l'aide de ces opérateurs.

Pour cela nous devons écrire les éléments de matrice du produit scalaire :

$$\vec{s}_{2n} \cdot \vec{s}_{2n+1} = s_{2n}^z s_{2n+1}^z + \frac{1}{2} s_{2n}^+ s_{2n+1}^- + \frac{1}{2} s_{2n}^- s_{2n+1}^+ \qquad (1)$$

dans la base propre des spins $\vec{S}_n = \vec{s}_{2n-1} + \vec{s}_{2n}$ et $\vec{S}_{n+1} = \vec{s}_{2n+1} + \vec{s}_{2n+2}$. Cette base est formée de produits directs de deux vecteurs :

$$| S_n , M_n > | S_{n+1} , M_{n+1} >$$

S_n et S_{n+1} prennent les valeurs 0 ou 1. M_n est la valeur propre de l'opérateur S_n^Z. Si $S_n = 0$, on a nécessairement $M_n = 0$; pour $S_n = 1$, M_n peut prendre les valeurs $0, \pm 1$. Il y a donc 16 vecteurs de base. Le produit scalaire $\vec{s}_{2n} \cdot \vec{s}_{2n+1}$ est donc représenté par une matrice 16 x 16 (voir page suivante) dont nous allons calculer les éléments.

D'après le théorème de Wigner-Eckart, on peut écrire :

$$< S_n M_n | \vec{s}_{2n} | S_n' M_n' > = (S_n \| \vec{s}_{2n} \| S_n') < S_n M_n | \vec{S} | S_n' M_n' >$$

$(S_n \| \vec{s}_{2n} \| S_n')$ est l'élément de matrice réduit relatif à l'opérateur

$\vec{S}_{2n+1} =$

$\lvert S_n M_n\rangle$	$\lvert 1\,1\rangle$	$\lvert 1\,1\rangle$	$\lvert 1\,1\rangle$	$\lvert 1\,0\rangle$	$\lvert 1\,0\rangle$	$\lvert 1\,0\rangle$	$\lvert 1\,-1\rangle$	$\lvert 1\,-1\rangle$	$\lvert 1\,-1\rangle$	$\lvert 1\,1\rangle$	$\lvert 1\,0\rangle$	$\lvert 1\,-1\rangle$	$\lvert 0\,0\rangle$	$\lvert 0\,0\rangle$	$\lvert 0\,0\rangle$	$\lvert 0\,0\rangle$
$\lvert S_{n+1} M_{n+1}\rangle$	$\lvert 1\,1\rangle$	$\lvert 1\,0\rangle$	$\lvert 1\,-1\rangle$	$\lvert 1\,1\rangle$	$\lvert 1\,0\rangle$	$\lvert 1\,-1\rangle$	$\lvert 1\,1\rangle$	$\lvert 1\,0\rangle$	$\lvert 1\,-1\rangle$	$\lvert 0\,0\rangle$	$\lvert 0\,0\rangle$	$\lvert 0\,0\rangle$	$\lvert 1\,1\rangle$	$\lvert 1\,0\rangle$	$\lvert 1\,-1\rangle$	$\lvert 0\,0\rangle$
$\lvert 1\,1\rangle$	$\frac{1}{4}\vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1}$									0	0	0	0	0	0	0
$\lvert 1\,0\rangle$										$-\frac{1}{4}$	0	0	$-\frac{1}{4}$	0	0	0
$\lvert 1\,-1\rangle$										0	$-\frac{1}{4}$	0	0	$-\frac{1}{4}$	0	$-\frac{1}{4}$
$\lvert 1\,1\rangle$										$\frac{1}{4}$	0	0	$\frac{1}{4}$	0	0	0
$\lvert 1\,0\rangle$										0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{4}$
$\lvert 1\,-1\rangle$										0	0	$-\frac{1}{4}$	0	0	$-\frac{1}{4}$	0
$\lvert 0\,0\rangle$										0	$\frac{1}{4}$	0	0	$\frac{1}{4}$	0	$-\frac{1}{4}$
$\lvert 0\,0\rangle$										0	0	$\frac{1}{4}$	0	0	$\frac{1}{4}$	0
$\lvert 0\,0\rangle$										0	0	0	0	0	0	0
$\lvert 1\,1\rangle$													$-\frac{1}{4}$	0	0	0
$\lvert 1\,0\rangle$										$\frac{1}{4}\vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1} = 0$			0	$-\frac{1}{4}$	0	0
$\lvert 1\,-1\rangle$													0	0	$-\frac{1}{4}$	0
$\lvert 0\,0\rangle$																0
$\lvert 0\,0\rangle$													$\frac{1}{4}\vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1} = 0$			0
$\lvert 0\,0\rangle$																0
$\lvert 0\,0\rangle$																0

vectoriel $\vec{s}_{2n}$ entre les deux sous espaces S_n et S'_n ; $\vec{a}$ est le vecteur standard ; il ne dépend pas de l'opérateur considéré $\vec{s}_{2n}$.

Dans le cas $S_n = S'_n$, on peut prendre comme vecteur standard le moment cinétique total : $\vec{a} = \vec{S}_n$. On obtient alors :

$$< S_n M_n | \vec{s}_{2n} | S_n M'_n > = \lambda < S_n M_n | \vec{S}_n | S_n M'_n > \qquad (2)$$

La théorie de la composition des moments cinétiques $\vec{S}_n = \vec{s}_{2n} + \vec{s}_{2n}$ permet de calculer l'élément de matrice réduit : $\lambda = 1/2$. Les termes des sous-matrices carrées en position diagonale s'écrivent donc : $\frac{1}{4} \vec{S}_n . \vec{S}_{n+1}$. Dans le sous espace $S_n = S_{n+1} = 1$, ces termes représentent l'échange entre deux excitons voisins ; dans les autres sous-espaces, ils sont nuls.

Dans le cas $S'_n = S_n + 1$ soit $S_n = 0$ et $S'_n = 1$, nous avons:

$$< S_n = 1, M_n = 0 | s^z_{2n} | S_n = 0, M_n = 0 > = \mu$$

$$< S_n = 1, M_n = 1 | s^+_{2n} | S_n = 0, M_n = 0 > = -\mu\sqrt{2} \qquad (3)$$

$$< S_n = 1, M_n = -1 | s^-_{2n} | S_n = 0, M_n = 0 > = \mu\sqrt{2}$$

Les autres éléments de matrice sont nuls. L'élément de matrice réduit de $\vec{s}_{2n}$ entre les sous espaces $S_n = 0$ et $S_n = 1$ vaut : $\mu = 1/2$

A l'aide des expressions (2) et (3), nous pouvons calculer tous les éléments de matrices du produit scalaire $\vec{s}_{2n} . \vec{s}_{2n+1}$ (1). Nous n'avons écrit que les éléments situés au-dessus de la diagonale car la matrice est symétrique.

Regroupons ces termes en sous-matrices définies de la manière suivante :

$$\vec{s}_{2n} . \vec{s}_{2n+1} = \begin{bmatrix} A & F & G & H \\ F' & B & E & K \\ G' & E' & C & L \\ H' & K' & L' & D \end{bmatrix}$$

Nous avons déjà montré que les termes des sous-matrices A, B, C, D représentent l'échange:

$$\mathcal{H}_x = \frac{J'}{4} \sum_n \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1}$$

Les termes des sous-matrices carrées E et E' connectent les états suivants :

$$|S_n = 0, M_n = 0\rangle |S_{n+1} = 1, M_{n+1} = M\rangle \longleftrightarrow |S_n = 1, M_n = M\rangle |S_{n+1} = 0, M_{n+1} = 0\rangle$$

Ils correspondent au transfert d'un exciton du site n + 1 au site n (ou inversement), la composante Z du spin de l'exciton étant conservée ; on peut les écrire :

$$\mathcal{H}_{tr} = -\frac{1}{4} J' \sum_n \left(t_n^+ t_{n+1} + t_n t_{n+1}^+ \right)$$

Les termes des deux sous-matrices F et G connectent des états du type :

$$|S_n = 1\rangle |S_{n+1} = 0\rangle \longrightarrow |S_n = 1\rangle |S_{n+1} = 1\rangle$$

$$|S_n = 0\rangle |S_{n+1} = 1\rangle \longrightarrow |S_n = 1\rangle |S_{n+1} = 1\rangle$$

On remarque que la composante Z du spin total des deux sites $M_n + M_{n+1}$ est conservée. Il s'agit d'un processus de création d'un exciton près d'un exciton déjà existant. On vérifie que ces termes peuvent s'écrire :

$$\mathcal{H}_{cr.1} = -\frac{J'}{4} \sum_n \sum_M \alpha_M \left(t^+_{n+1,M} \, S_n^{-M} - t^+_{n,M} \, S_{n+1}^{-M} \right)$$

avec $\alpha_0 = 1 \qquad \alpha_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \qquad \alpha_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}$

Nous avons défini des opérateurs de création $t^t_{n,M}$ qui spécifient la valeur M de l'opérateur S^z_n dans l'état où l'exciton est crée :

$$t^+_{n,M} \; |S_n = 0, M_n = 0\rangle = |S_n = 1, M_n = M\rangle \qquad (4)$$

Nous avons noté S^M_n (M = 0, $\pm$ 1) les opérateurs de spin S^Z_n, $S^{\pm}_n$.

Les termes des sous-matrices F' et G' correspondent à l'annihilation d'un exciton près d'un exciton déjà existant : ils peuvent s'écrire

$$\mathcal{H}_{ann\,1} = (\mathcal{H}_{cr.1})^+$$

Cet hamiltonien fait intervenir les opérateurs d'annihilation t_{nM} définis par :

$$t_{nM} \mid S_n = 1 , M_n = M' > = \delta_{MM'} \mid S_n = 0 , M_n = 0 > \qquad (5)$$

Enfin, les termes des sous-matrices H et H' correspondent respectivement à la création et à l'annihilation des deux excitons sur deux sites adjacents :

$$\mathcal{H}_{cr.2} = -\frac{J'}{4} \sum_n \sum_M t^+_{nM}\, t^+_{n-M}$$

$$\mathcal{H}_{ann.2} = (\mathcal{H}_{cr.2})^+$$

Les sous-matrices K, K', L et L' n'ont que des éléments nuls.

Précisons pour terminer le lien entre les opérateurs t^+_n et t_n d'une part, et t^+_{nM} et t_{nM} d'autre part. Ces derniers sont bien définis par les expressions (4) et (5). Par contre t^+_n et t_n ne précisent pas complétement l'état où l'exciton est crée ou annihilé. En réalité, ils n'apparaissent jamais seuls mais sous forme de produits $t^+_n t_n$ pour l'opérateur population, $t^+_n t_{n+1}$ pour l'opérateur de transfert. Ces opérateurs peuvent s'écrire en fonction de t^+_{nM} et t_{nM} comme une sorte de produit scalaire :

$$t^+_n t_{n'} = \sum_M t^+_{nM}\, t_{n'M}$$

En raison de la dégénérescence de l'état excité, ces opérateurs ne présentent pas de relations de commutation simples et générales. On peut simplement énoncer les règles suivantes :

. deux opérateurs concernant des sites différents commutent.
. le produit de deux opérateurs créateurs (ou annihilateurs). sur un même site est nul.
. sur un même site, on a :

$$t^+_n t_n + \frac{1}{3}\, t_n t^+_n = 1$$

ANNEXE II

CALCUL DE LA FONCTION DE CORRELATION DU SPIN D'UN EXCITON MODULE PAR LE MOUVEMENT DE TRANSFERT DANS LE CAS D'UN DELACEMENT COHERENT.

Soit à calculer la fonction de corrélation suivante (voir équ. II.22) :

$$f_{on}^{\alpha}(t) = \frac{Tr\left\{ e^{-\sigma_0 \mathcal{H}_{pop}} \; e^{\frac{i\mathcal{H}_{tr}t}{\hbar}} \; S_o^{\alpha} \; e^{-\frac{i\mathcal{H}_{tr}t}{\hbar}} \; S_n^{\alpha *} \right\}}{Tr\left\{ e^{-\sigma_0 \mathcal{H}_{pop}} \; S_c^{\alpha} \; S_c^{\alpha *} \right\}}$$

On considère un seul exciton dans la chaîne. Les états de l'exciton peuvent être décrits dans les deux bases suivantes :

- base "occupation du site n" : $|nM\rangle$
  M est la valeur propre de S_n^Z ; $M = 0 \pm 1$
- base "quantité de mouvement" $|kM\rangle$
  Les hamiltoniens $\mathcal{H}_{pop}$ (II.3) et $\mathcal{H}_{tr}$ (II.5) sont diagonaux dans la base $|kM\rangle$:

$$\langle kM | \mathcal{H}_{pop} | k'M' \rangle = J \, \delta_{kk'} \, \delta_{MM'}$$

$$\langle kM | \mathcal{H}_{tr} | k'M' \rangle = -\frac{J'}{2} \cos\left(\frac{2\pi k}{N}\right) \delta_{kk'} \, \delta_{MM'}$$

L'élément de matrice de l'opérateur de spin S_n^{α} se calcule en opérant un changement de base

$$\langle kM | S_n^{\alpha} | k'M' \rangle = \frac{1}{N} \, e^{-i\frac{2\pi n}{N}(k'-k)} \langle nM | S_n^{\alpha} | nM' \rangle$$

En utilisant ces trois expressions, le numérateur de la fonction de corrélation s'écrit :

$$\mathcal{N} = e^{-\sigma_o J} \frac{1}{N^2} \sum_{k,k'} e^{-i\frac{J't}{2\hbar}\cos\frac{2\pi k}{N}} e^{i\frac{J't}{2\hbar}\cos\frac{2\pi k'}{N}} e^{-i\frac{2\pi n}{N}(k-k')}$$

$$\times \sum_{M,M'} \langle 0,M | S_o^{\alpha} | 0 M' \rangle \langle n M' | S_n^{\alpha *} | n M \rangle$$

Le dénominateur s'obtient en faisant n = 0 et t = 0 dans cette expression. On a donc :

$$f_{on}^{\alpha}(t) = \frac{1}{N}\sum_{k} \exp\left\{-i\frac{J't}{2\hbar}\cos\left(\frac{2\pi k}{N}\right) - i n \frac{2\pi k}{N}\right\} \frac{1}{N}\sum_{k'} \exp\left\{i\frac{J't}{2\hbar}\cos\left(\frac{2\pi k'}{N}\right) + i n \frac{2\pi k'}{N}\right\}$$

Posons $x = \frac{J't}{2\hbar}$ et $\theta = \frac{2\pi k}{N}$. Prenons la limite : $N \to \infty$, la somme $\frac{1}{N}\sum_{k}$ devient une intégrale $\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\theta$:

$$f_{on}^{\alpha}(t) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\theta \exp(-ix\cos\theta - in\theta) \times \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\theta \exp(ix\cos\theta + in\theta)$$

Faisons le changement de variable : $u = \frac{\pi}{2} - \theta$

$$f_{on}^{\alpha}(t) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} du \exp(ix\sin u + inu) \times \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} du \exp(ix\sin u - inu)$$

On reconnait la forme intégrale des fonctions de Bessel d'indice entier :

$$f_{on}^{\alpha}(t) = J_{-n}(-x) \quad J_n(x)$$

Comme $J_{-n}(-x) = (-)^n J_n(-x) = J_n(x)$

on obtient finalement :

$$f_{on}^{\alpha}(t) = \left[J_n\left(\frac{J't}{2\hbar}\right) \right]^2$$

REFERENCES

[1] J.P. BOUCHER et M. NECHTSCHEIN
J. de Phys. 31, 783 (1970).

[2] A.G. REDFIELD
Phys. Rev. 98, 1787 (1955)

B.N. PROVOTOROV
Soviet Physics, J.E.T.P., 14, 1126 (1962)

A.G. ANDERSON and S.R. HARTMANN
Phys. Rev., 128, 2023 (1962)

S.R. HARTMANN and E.L. HAHN
Phys. Rev., 128, 2042 (1962)

J. PHILIPPOT
Phys. Rev., 133, A 471 (1964)

J. JEENER
Advances in Magnetic Resonance, 3, 205 (1968)

M. GOLDMAN
Spin temperature and NMR in solids, Oxford (1970)

[3] J.P. BOUCHER
Thèse, Grenoble (1972), Rapport CEA-R-4371

[4] Par exemple :
C.P. SLICHTER and D.C. AILION
Phys. Rev. 135, A 1099 (1964)

R.Van STEENWINKEL
Zeetsch. für Naturforschung 24a, 1526 (1969)

J. VIRLET
Thèse, Paris (1970)

[5] F. DEVREUX, J.P. BOUCHER et M. NECHTSCHEIN
J. de phys. à paraître

[6] F. FERRIEU et M. NECHTSCHEIN
Chem. Phys. Letters, 11, 46 (1971)

[7] R.A. TAHIR-KHELI and D.G.Mc FADDEN
Phys. Rev., 182, 604 (1969)

D.G. Mc FADDEN and R.A. TAMIR-KHELI
Phys. Rev. B, 1, 3649 (1970)

[8] D.S. ACKER, R.J. HARDER, W.R. HERTLER, W. MAHLER, L.R. MELBY, R.E. BENSON, W.E. MOCHEL.
J. Am. Chem. Soc. 82 6408 (1960)

[9] D.B. CHESNUT and W.D. PHILIPS
J. Chem. Phys., 35, 1002 (1961).

[10] M.T. JONES and D.B. CHESNUT
J. Chem. Phys., 38, 1311 (1963)

[11] D.B. CHESNUT and P. ARTHUR, Jr.
J. Chem. Phys., 36, 2969 (1962).

M.A. MARECHAL and H.M. Mc CONNELL
J. Chem. Phys., 43, 497 (1965)

J.C. BAILEY and D.B. CHESNUT
J. Chem. Phys., 51, 5118 (1969)

[12] R.G. KEPLER
J. Chem. Phys., 39, 3528 (1963)

[13] W.J. SIEMONS, P.E. BIERSTEDT and R.G. KEPLER
J. Chem. Phys., 39, 3523 (1963).

[14] Y. IIDA
J. Chem. Phys., 59, 1607 (1973)

[15] L.B. COLEMAN, M.J. COHEN, D.J. SANDMAN, F.G. YAMAGISHI, A.F. GARITO and A.J. HEERGER
Solid State Commun. 12, 1125 (1973)

[16] C.J. FRITCHIE, Jr.
Acta Cryst., 20, 892 (1966)

H. KOBAYASHI, Y. OHASHI, F. MARUMO and Y. SAITO
Acta Cryst., 826, 459 (1970)

N.B. : La structure de $(\emptyset_3 PCH_3)^+ (TCNQ)_2^-$ a été récemment déterminée :

H. TSUCHIYA, H. KOBAYASHI, F. MARUMO and Y. SAITO
Symp. on Molecular Structure, Tokio, Japan (Oct. 70)
D'après :
H. TSUCHIYA, F. MARUMO and Y. SAITO
24th Annual Meeting of the Chem. Soc. of Japan, Osaka, Japan (Apr. 71), il semble que la structure de $(\emptyset_3AsCH_3)^+$ $(TCNQ)_2^-$ soit isomorphe de celle de $(\emptyset_3PCH_3)^+$ $(TCNQ)_2^-$.

[17] A.W. MERKL, R.C. HUGHES, L.J. BERLINER and H.M. Mc CONNELL
J. Chem. Phys., 43, 953 (1965)

[18] Z.G. SOOS
J. Chem. Phys., 43, 1121 (1965)

[19] Z.G. SOOS
J. Chem. Phys., 46, 4284 (1967)

[20] R.M. LYNDEN-BELL and H.M. Mc CONNELL
J. Chem. Phys., 37, 794 (1962).

[21] D.B. CHESNUT and A. SUNA
J. Chem. Phys., 39, 146 (1963).

[22] D.D. THOMAS, A.W. MERKL, A.F. HILDE BRANDT and H.M. Mc CONNE
J. Chem. Phys., 40, 2588 (1964)

[23] I.M. BROWN and M.T. JONES
J. Chem. Phys., 51, 4687 (1969)

[24] P.W. ANDERSON
J. Phys. Soc. Japan 9, 316 (1954)

[25] D. KIVELSON
J. Chem. Phys., 27, 1087 (1957)

[26] P. NORDIO, Z.G. SOOS and H.M. Mc CONNELL
Ann. Rev. Phys. Chem., 17, 237 (1966)

[27] Z.G. SOOS
J.Chem. Phys., 44, 1729 (1966)

[28] R. KUBO, K. TOMITA
J. Phys. Soc. Japan, 9, 888 (1954)

[29] B. MARTICORENA and N. NECHTSCHEIN
Proc. XVIIth Congress Ampere (1972), p. 505, ed. by V. HOVI
B. MARTICORENA
Thèse de 3è cycle, Grenoble (1972)

[30] R.E. MERRIFIELD
J. Chem. Phys., 31, 522 (1959)

H. STERNLICHT and H.M. Mc CONNELL
J. Chem. Phys., 35, 1793 (1961)

H.M. Mc CONNELL and R.M. LYNDEN-BELL
J. Chem. Phys., 36, 2393 (1962)

H.M. Mc CONNELL and C.G. MONTGOMERY
J. Chem. Phys., 39, 252 (1963)

[31] Z.G. SOOS and H.M. Mc CONNELL
J. Chem. Phys., 43, 3780 (1965)

[32] S. FISCHER and S.A. RICE
J. Chem. Phys., 52, 2089 (1970)

[33] M.K. GROVER and R. SILBEY
J. Chem. Phys., 52, 2099 (1970)

[34] M.T. JONES
J. Chem. Phys., 40, 1837 (1964)

[35] M. GOLDMAN
Proc. of the Ampere International Sommer School (Sept. 7
ed. by R. BLINC (Ljubljana)

[36] J. JEENER, H. EINSENDRAHT and R. Van STEENWINKEL
Phys. Rev., 33A, 478 (1964)

J. JEENER, R. du BOIS and P. BROEKART
Phys. Rev., 139A, 1959 (1965)

J. JEENER and P. BROEKART
Phys. Rev., 157, 232 (1967)

[37] A. KAWAMORI
J. Chem. Phys., 47, 3091 (1967)

[38] G. NYBERG, D.B. CHESNUT and B. CRIST
J. Chem. Phys., 50, 341 (1969)

[39] F. DEVREUX and M. NECHSCHEIN
Phys. Letters, à paraître

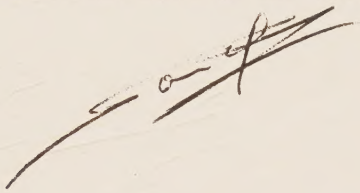
[40] D.W. HONE et B.G. SILBERNAGEL
J. de Phys., 32, C1 761 (1970)

Dernière page d'une thèse

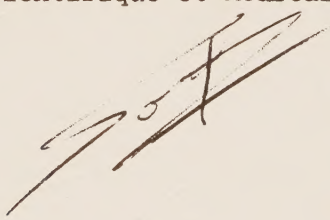
VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse



VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale